Année 1961 N° d'ordre : 43

T H E S E

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

pour obtenir

le Diplôme de DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

de CATALYSE

par

Rinaldo ANTOLINI

Ingénieur Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DIMENSION DES GRAINS SUR LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION THERMIQUE DE LA CALCITE .

Soutenue le 22 Avril 1961

devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE Président

J-C. MERLIN

S. TEICHNER Examinateurs

Y. TRAMBOUZE

Année 1961 N° d'ordre : 43

T H E S E

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

pour obtenir

le Diplôme de DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE
de CATALYSE

par

Rinaldo ANTOLINI

Ingénieur Chimiste E.S.C.I.L.
Licencié ès Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DIMENSION DES GRAINS SUR LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION THERMIQUE DE LA CALCITE .

Soutenue le 22 Avril 1961

devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE — Président

J-C. MERLIN
S. TEICHNER
Y. TRAMBOUZE — Examinateurs

165

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA .

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. PRETTRE

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique générale
DOUIN	Botanique
EYRAUD H.	Calcul différentiel et intégral
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie industrielle
KUHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY J.	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER H.	Géologie
VIRET	Géologie
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Mathématiques
EYRAUD Ch.	Chimie Physique appliquée
JAFFARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Botanique

Professeurs sans chaire

MM. BOUTILLIER	Minéralogie
MESNARD	Physique
DREUX	Chimie organique
GRANDMONTAGNE	Physique
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire

Maîtres de Conférences

MM.	TEICHNER	Chimie industrielle
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PACHECO	Chimie biologique
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	PHILBERT	Physique nucléaire
	BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	PERES	Physiologie
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
Mle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY M.	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique générale

Maîtres de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

A mon Maître, Monsieur M. PRETTRE

Professeur de Chimie Industrielle à la Faculté des Sciences de Lyon

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

en témoignage de ma profonde reconnaissance.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550007_0026

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DIMENSION DES GRAINS SUR LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION THERMIQUE DE LA CALCITE.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été exécuté dans les Laboratoires de la Chaire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon et de l'Institut de Recherches sur la Catalyse du Centre National de la Recherche Scientifique à Villeurbanne.

Nous tenons à exprimer à leur Directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE, notre profonde gratitude pour l'aide qu'il nous a apportée et pour l'appui que nous avons toujours trouvé auprès de lui.

Nous sommes heureux de dire notre très vive reconnaissance à Monsieur TRAMBOUZE, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, sous la direction duquel ce travail a été entrepris, pour l'intérêt constant et extrèmement attentif qu'il a manifesté tout au long de ces recherches.

Que Monsieur IMELIK, Maître de Recherches du C.N.R.S. veuille trouver ici l'expression de notre gratitude pour les remarques judicieuses qu'il nous a prodiguées.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur TEICHNER et Monsieur PERRIN de l'aide féconde qu'ils ont su nous apporter.

Nos remerciements vont également à Madame LENOIR pour nous avoir aimablement fourni de nombreux clichés pris au microscope électronique et à Madame MORAND pour son aide précieuse offerte lors de nos manipulations de spectrographie dans l'ultra-violet.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique. Nous sommes heureux d'exprimer notre reconnaissance à la Direction Générale du C.N.R.S. en la personne de Monsieur COULOMB.

Nous remercions Messieurs les Professeurs PRETTRE, TEICHNER, MERLIN et TRAMBOUZE d'avoir accepté d'être les membre de notre jury.

Que tous nos camarades trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

INTRODUCTION

Les réactions à l'état solide sont très souvent utilisées dans l'industrie. Naguère soumise au seul empirisme, elles ont fait l'objet depuis quelques années, d'un grand nombre d'études. Assez paradoxalement, une réaction qui, industriellement, pose le moins de problèmes, a été choisie par la plupart des chercheurs pour définir l'influence de divers paramètres intervenant dans les réactions du type :

$$\text{solide}_1 \rightleftharpoons \text{solide}_2 + \text{gaz}.$$

Cette réaction est la décomposition thermique du carbonate de calcium ([1]) :

$$CO_3Ca \rightleftharpoons CaO + CO_2 .$$

Ce choix se justifie cependant par la simplicité des méthodes qui permettent l'étude cinétique et thermodynamique de cette réaction. Il est en effet commode de suivre la décomposition thermique du carbonate de calcium dans des conditions extrêmement variées de température et de pression, par thermogravimétrie ou par manométrie . Mais, malgré une simplicité apparente, il est curieux de constater une grande divergence dans les résultats publiés ([2]) comme le montre l'étude critique que nous allons entreprendre maintenant.

A. ETUDE CINETIQUE

La cinétique de la décomposition thermique du carbonate de calcium a fait l'objet d'un grand nombre de travaux, non pas tellement pour l'intérêt qu'une telle étude peut présenter en soi, que dans l'espoir d'appliquer à toutes les réactions de ce type, les résultats trouvés. Différents facteurs ont été étudiés que nous allons passer brièvement en revue.

1°/ Influence de l'atmosphère réactionnelle :

La réaction se traduisant par un départ de matière volatile, en l'occurence le gaz carbonique, il est évident que la cinétique apparente est influencée par la pression de ce gaz . On peut donc attendre des résultats qui différeront assez nettement selon

que l'on opérera sous diverses pressions de gaz carbonique ou sous vide. Sous diverses pressions de gaz carbonique, SLONIM ([3]) trouve une cinétique obéissant à une loi de premier ordre et une énergie d'activation de 44 Kcal/mole. Dans des conditions opératoires sensiblement identiques, SPLICHAL ([4]) puis ZAWADSKY ([5]) arrivent respectivement à des énergies d'activation de 37 et 41 Kcal/mole. SAITERFIELD et FEAKES ([6]), en décomposant des pastilles de carbonate de calcium obtenues par compression sous plusieurs tonnes, trouvent la valeur extrêmement élevée de 360 Kcal/mole. WERNICK ([7]) explique cette énergie d'activation inhabituelle par la difficulté qu'éprouve le gaz carbonique à s'échapper de la maille hexagonale compacte du cristal élémentaire. Remarquons cependant que cette hypothèse va à l'encontre du processus généralement admis pour de telles décompositions et selon lequel, le front réactionnel progresse de l'extérieur vers l'intérieur des cristaux. D'ailleurs dans le cas de pastilles agglomérées, la diffusion intergranulaire et non intracristalline doit jouer un rôle prépondérant.

HYATT, CUTLER et WADSWORTH ([8]) ont essayé de chiffrer l'influence de la pression de gaz carbonique en déterminant le taux de décomposition sous différentes pressions de gaz carbonique par rapport au taux de décomposition sous azote pur. Ils arrivent à la relation suivante

$$R = \frac{(1-P_{CO_2})/P^o_{CO_2}}{B.P_{CO_2} + \frac{1}{R_o}}$$

dans laquelle R_o est le taux de décomposition dans l'azote pur, R le taux de décomposition sous la pression P_{CO_2} , $P^o_{CO_2}$ la pression d'équilibre et B une constante.

Pour limiter l'influence du gaz carbonique, de nombreux auteurs ont travaillé sous des vides plus ou moins élevés. Sous des pressions de l'ordre de 10 à 75 mm de Hg MAURAS ([9]) montre que la décomposition thermique isobare est d'ordre nul par rapport au réactif. Elle dépend seulement du flux de chaleur traversant la masse solide en réaction, d'où le rôle du gaz carbonique en tant que transporteur de calories. Dans l'intervalle 1000°K-1085°K , l'énergie d'activation aurait la valeur, anormalement faible de

11 Kcal/mole. La vitesse de décomposition est constante pendant la majeure partie de la réaction et varie de 2,34. 10^{-4} à 1000°K sous 1000 mm. de Hg à 3,25 . 10^{-4} à 1084°K sous 75 mm. de Hg. Sous vide dynamique de 10^{-2} mm. de Hg, BRITTON, GREGG et WINSOR ([10]) trouvent une énergie d'activation de 35 Kcal/mole pour de gros cristaux de calcite et de 42 Kcal/mole pour de petits cristaux de calcite de diamètre compris entre 1,3 et 1,6 mm. L'ordre moyen varie autour de 0,74 pour les premiers et 0,78 pour les seconds, valeurs sensiblement supérieures à 2/3, ordre théorique pour de telles réactions. Enfin tout récemment BARRET ([11]) a signalé que la décomposition thermique sous vide d'un solide pulvérulent en un autre solide et un gaz, peut, selon les conditions, être régie soit par la cinétique chimique de la réaction, soit par un processus de diffusion. Il conclut que, dans ce dernier cas, l'énergie d'activation est la moitié de l'énergie d'activation chimique et l'ordre varie entre 1/3 et 2/3.

2°/ Influence de la géométrie de l'enceinte réactionnelle :

Généralement effectuée par thermogravimétrie, l'étude de la décomposition du carbonate de calcium nécessite l'emploi d'une nacelle. Des travaux récents montre que sa forme n'est pas indifférente. ZAWADSKY ([5]) avait déjà montré que cette réaction obéissait bien à la loi cinétique d'ordre 2/3 si le carbonate était en couche très mince. Plus récemment BARRET et PERRET ([12]) trouvent que l'ordre topochimique théorique 2/3 n'est vérifié dans de telle décomposition que si les normales à l'interface initiale du tas, sont approximativement concourantes à l'intérieur du tas. Enfin MARCELLINI ([13]) obtient un ordre apparant variant de 0 à 2/3 selon qu'il utilise une nacelle profonde cylindrique ou conique.

3°/ Influence de la germination :

D'après MAMPEL ([14]), la décomposition d'un solide tel que le carbonate de calcium est initialement d'un ordre supérieur à trois lorsqu'elle est liée à la formation de germes tels que CaO. Si cette germination est très rapide, elle n'apparait pas dans la courbe cinétique qui doit alors correspondre à une réaction d'ordre

2/3 comme le montrent GREGG, BRITTON et WINSOR ([10]).Pour éliminer cette étape initiale de germination, CREMER et NITSCH ([15]) se placent rapidement dans des conditions telles que l'équilibre soit entièrement déplacé dans le sens de la décomposition. Dans ce cas en effet, la croissance des cristallites, fonction de la pression de gaz carbonique, est très rapide et l'on atteint dans les tous premiers temps de la réaction, la véritable cinétique de décomposition, c'est-à-dire celle qui correspond à l'ordre 2/3.

4°/ Influence de facteurs divers :

Des facteurs très divers peuvent influencer la vitesse de décomposition d'une réaction de ce type. SPENCER et TOPLEY ([16]) signalent l'influence du mode de préparation du carbonate d'argent sur la vitesse de décomposition thermique. Ils expliquent ceci par la présence d'ions étrangers introduits accidentellement dans le cristal lors de l'élaboration. MAC DONALD et HINSHELWOOD ([17]) arrivent à la même conclusion. GAY-LUSSAC et THENARD ([18]) HEDVALL ([19]) JANJIC, BRINER et PAILLARD ([20]) avaient déjà noté l'influence d'adjuvants solides en présence ou absence d'eau, sur la cinétique de décomposition du carbonate de calcium. D'ailleurs, la vapeur d'eau seule exerce également une action accélératrice sur la décomposition de ce sel. La nature de l'atmosphère gazeuse, azote, eau par exemple, joue également un rôle non négligeable dans un tel processus (SCHOWB ([21])) (VALLET et RICHET ([22])). SCHWOB en particulier ([21]) estime qu'un courant de vapeur d'eau favorise la réaction en accélérant le départ du gaz carbonique. La vapeur d'eau seule abaisse le seuil de décomposition de 50°C, et de 100°C si on opère en présence de 2 % de chlorure de calcium. Enfin le carbonate de calcium pouvant se présenter sous trois formes cristallines différentes, calcite rhomboédrique, aragonite arthorhombique et vatérite, la cinétique de décomposition doit également dépendre du type de cristal étudié. HACKSPILL ([23]) montre que l'aragonite se décompose sensiblement de la même façon que la calcite, mais il note que le carbonate naturel se comporte différemment du carbonate préparé en laboratoire. Ce sont aussi les conclusions de MATSUI, BITO, MURAYAMA et KADONO ([24]).

L'influence d'un dernier facteur, qui se rapporte plus directement à nos travaux, mérite une attention particulière.

5°/ Influence du diamètre des particules :

Comme l'indiquent MAMPEL ([14]) BRADLEY, CALVIN et HUME[25] le diamètre des particules détermine la cinétique de décomposition des solides. La surface réactionnelle a en effet une très grande importance par sa grandeur d'abord et ses propriétés ensuite. FURNAS ([26]), JOSEPH et BITSIENES ([27]) montrent que, sur la calcite, l'interface progresse linéairement avec le temps, de l'extérieur à l'intérieur, ce que confirment HYATT, CUTLER et WADSWORTH ([8]) en opérant sur de gros cristaux de calcite clivés en plaques minces dont la surface varie peu au cours des premiers instants de la réaction. MAMPEL ([14]) indique trois lois cinétiques selon la valeur de v/r où v est la vitesse de progression de l'interface réactionnelle et r le rayon moyen de la poudre. SPENCER et TOPLEY ([16]) trouvent que ce rapport obéit pour du carbonate d'argent précipité à la loi de décomposition

$$v/r = \left[1 - \sqrt[3]{1-a} \right] / t$$

où a est la fraction décomposée au temps t.

WHITING et TURNER ([28]), décomposant des cristaux de carbonate de calcium de tailles différentes, observent sous pression de gaz carbonique, une augmentation de pourcentage de calcite dissociée à température égale, lorsque diminuent les dimensions cristallines. Aucune valeur d'énergie d'activation n'est toutefois notée. Selon les théories de germination de MAMPEL ([14]) et d'autres, la vitesse réactionnelle doit être influencée par la surface spécifique des cristaux. Le nombre de germes initiaux est en effet proportionnel à cette grandeur.

B. ETUDE THERMODYNAMIQUE

La mesure de la pression d'équilibre de la réaction

$$\text{solide}_1 \rightleftharpoons \text{solide}_2 + \text{gaz} \quad \text{ou}$$

$$Cc_3Ca \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

à une température donnée permet d'approcher classiquement les valeurs de l'enthalpie, de l'énergie libre et de l'entropie de l'équilibre. Aussi un très grand nombre d'auteurs, par des moyens divers, ont-ils essayé de déterminer les paramètres de cette réaction. Différents dispositifs ont été mis en oeuvre et les résultats composés avec les résultats des calculs thermodynamiques classiques.

1°/ Dispositifs expérimentaux :

Le système étudié est monovariant selon les règles des phases

$$v = C + 2 - \varphi \quad \text{ou} \quad C = 2 \quad \varphi = 3.$$

A toute température correspond une pression donnée d'équilibre et inversement. Les auteurs ont donc mesuré une pression d'équilibre pour une température fixe ou, pour une pression de gaz fixée à l'avance, ont déterminé la température de début de décomposition.

a) Mesures en statique

DEBRAY ([29]) dans un dispositif entièrement clos et isotherme mesure au manomètre la pression d'équilibre du système en réaction. LE CHATELIER ([30]), POTT ([31]), ZAVRIEFF ([32]),JOHNSTON ([33]) SMYTH et ADAMS ([34]) ANDRUSSOW ([35]), MITCHELL ([36]), WHITING et TURNER ([28]), JANJIC,BRINER et PAILLARD ([20]) et tout récemment CREMER et NITSCH ([15]) utilisent la même méthode.

b) Mesures en dynamique

Dans les mesures dynamiques, un courant de gaz carbonique, à une pression déterminée, balaye l'enceinte réactionnelle. Le solide est soumis à une élévation régulière de température et l'on note la température de début de décomposition qui est décelée soit par variation de pression: ANDRUSSOW ([35]) ,BACKSTROM ([37]), TAMARU, SIOMI et ADATI ([38]), MATSUI ([39]), HACKSPILL ([40]), soit par une variation de poids : BRILL ([41]), ZAVRIEFF ([32]), RIESENFELD([42]), TAMARU, SIOMI et ADATI ([38]). On peut également opérer par analyse thermique différentielle et le début de décomposition est signalé par l'apposition d'un pic de température : MATSUI ([39]).

Les résultats des études cinétiques étaient peu concluants. Pour les mêmes raisons, il en est vraisemblablement de même

avec les données thermodynamiques expérimentales. La chaleur de formation du carbonate de calcium, calculée d'après les données thermodynamiques du "Bureau of Standarts" est de 42,50 Kcal/mole à 273° K et 39,5 Kcal/mole à 117 3°K([43])([44]). Les déterminations expérimentales de cette grandeur ont conduit à des résultats assez discordants. Des études critiques ont été faites par ZAVRIEFF ([32]), RIESENFELD ([42]) et tout récemment par MAURAS ([9]). Parmi les principales sources d'erreurs nous pouvons signaler une mauvaise position du thermocouple de mesure ([35]) ou son absence ([28]), un dégazage pré-expérimental insuffisant ([33]), des fuites dans l'appareillage ([20]), aucune correction de différence de température entre le four et le reste de l'appareillage n'est, sinon calculée, du moins notée, l'échantillon de carbonate de calcium est placé dans une nacelle en quartz ([35]) - or la silice déplace l'anhydride carbonique de ses sels

$$CO_3Ca + SiO_2 \longrightarrow Ca\,SiO_3 + CO_2 -$$

les masses de carbonate en réaction peuvent être importantes ([30]) et l'isothermicité de l'échantillon douteuse. Certains auteurs n'indiquent pas la nature cristalline de leur carbonate ([20]). Enfin bien que VALLET et RICHET aient montré que la vitesse de chauffe soit importante pour la réalisation de l'équilibre, la parfaite reproductibilité du mode de chauffage n'a jamais fait jusque là, l'objet de soins particuliers.

Quoiqu'il en soit, de nombreux calculs de vérification théoriques ([45])([46]) ont été exécutés sur les travaux indiqués ci-dessus et leur résultat est en parfait accord avec les valeurs trouvées par JOHNSTON ([33]), ANDRUSSOW ([35]), TAMARU, SIOMI et ADATI ([38]), JANJIC, BRINER et PAILLARD ([20]).

2°/ <u>Rôle des agents extérieurs</u> :

ZAVRIEFF ([32]) comme LE CHATELIER ([30]) notent que les carbonates de lithium ou de sodium abaissent le seuil thermique de la réaction. La pression d'équilibre est différente selon que l'on travaille en atmosphère inerte ou en présence de gaz carbonique (HACKSPILL) ([40]).

L'étude bibliographique critique de la décomposition du carbonate de calcium met en relief un certain nombre de lacunes et un manque de rigueur dans l'expérimentation. Celà est vraisemblablement dû à la difficulté de la réalisation correcte des expériences et à la méconnaissance de l'influence d'un certain nombre de facteurs. Nous avons repris cette étude dans des conditions expérimentales bien définies et aussi simples que possible (vide dynamique de $5.\ 10^{-5}$mm de Hg.) en nous attachant à définir l'influence du diamètre des cristallites. Pour cela nous avons dû préparer des échantillons de calcite de granulométrie variée, puis nous avons effectué des études cinétiques dans des conditions aussi reproductibles que possible.

Nous exposerons successivement nos techniques expérimentales, les méthodes utilisées pour la préparation des échantillons, les propriétés de ces échantillons et les résultats de l'étude cinétique de leur dissociation.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'étude de la décomposition du carbonate de calcium en fonction du diamètre des grains exige la préparation de cristaux de calcite pure de dimensions variées. Nous devons également nous attacher à obtenir des cristaux aussi petits que possible et le contrôle de leur nature, l'étude des propriétés physico-chimiques particulières dues à leur état de division nous amène à utiliser diverses méthodes expérimentales que nous allons brièvement examiner. Après chaque préparation nous avons d'abord vérifié l'état cristallin et la pureté de nos échantillons, mesuré la dimension des cristallites et leur surface spécifique, enfin déterminé le seuil de décomposition thermique.

1°/ Détermination de la structure aux rayons X [47][48] :

Les cristaux obtenus sont fixés sur une aiguille de pyrex très fine, enduite de vaseline, dont les raies sont connues. Une diffraction de DEBYE et SCHERRER pendant 3 heures sous 30 kV et 5 mA de courant anticathodique - anticathode en cuivre et filtre en nickel - nous permet de comparer nos clichés avec des raies étalons [49][50][51][52][53].

2°/ Analyses spectrales dans l'ultra-violet :

Les impuretés présentes ont été analysées qualitativement par spectrographie d'émission dans l'ultra-violet, sur spectrographe Hilger, dans un arc au graphite alimenté sous 30 V et 15 A pendant 15 secondes. Les dosages quantitatifs utilisent les mêmes appareils auxquels sont joints des stobescopes spéciaux diminuant logarithmiquement suivant une direction radiale, l'intensité du pinceau incident. Les courbes d'étalonnage du noircissement de

la plaque Kodak "Uniform Gamma" nous ont été fournies par les laboratoires de recherches de la Société "Les Electrodes de Savoie".

3°/ Mesure des densités :

La méthode que nous avons utilisée est parfaitement bien décrite par BACHELARD ([54]). Nous opérons dans un picnomètre, sous vide, à température bien déterminée. La poudre longuement dégazée, déplace un volume de benzène dont le poids est mesuré.

4°/ Evaluation des dimensions des cristaux au microscope électronique ([55]):

L'échantillon est placé sur une membrane de collodion obtenue par évaporation d'une solution amylique à 1 % de nitrate de cellulose. Dans certains cas, une membrane en carbone, plus résistante, produite par évaporation sous vide est employée. Nous prenons plusieurs clichés du même échantillon.

5°/ Mesure des surfaces spécifiques: (figure n°1) ([56])

La théorie de BRUNAUER,EMETT et TELLER nous permet d'évaluer cette grandeur à partir d'une transformée linéaire de la courbe expérimentale d'adsorption $q = f(p)$ où q est le poids d'un gaz connu adsorbé sur l'échantillon pour une pression partielle p de ce gaz. Ces deux quantités sont prises à l'équilibre d'adsorption, à une température bien déterminée. Le tracé de l'isotherme peut se faire à partir de données gravimétriques ou manométriques. Nous avons principalement utilisé la première méthode en nous servant de l'appareil de la figure 1

Il comprend une rampe à vide en pyrex permettant d'obtenir un vide dynamique et statique de 10^{-6}mm de Hg dans une balance EYRAUD ([57])([58])([59]) à enregistrement automatique par potentiomètre Meci . Cette balance permet évidemment l'enregistrement des augmentations de poids de l'échantillon pendant l'adsorption. La précision est de l'ordre de 0,1 mg pour des adsorptions moyennes de 10 mg. L'enregistreur Meci est du type électronique au $\frac{1}{100}$ mV , à tarage automatique. Un jeu de cavaliers au 1/100 mg à l'intérieur

Fig

Figure n°1

a — pompe à palette anti-retour. Vide primaire limite 10^{-2} mm de Hg ,

b — piège à eau rempli de P_2O_5 déposé sur billes de verre,

c — robinet d'arrêt à grand vide, rôdé émeri, graissé à l'apiézon N (tension de vapeur de cette huile à 20°C: 10^{-8} mm de Hg).

d,d' — sécurité d'eau et de vide: la pompe à vapeur de mercure cesse de fonctionner dans le cas de fuites importantes dans l'appareil ou d'arrêt accidentel de son refroidissement en f ,

e — réserve vide primaire (6 l.) ,

f — refroidisseur à eau,

g — pompe à vapeur de mercure. Chauffage par résistance de 200 watts, vide secondaire limite 10^{-6} mm de Hg à 20°C avec piégeage à l'azote liquide,

h — piège à eau,

j — jauge de Mac Leod,

l — manomètre à mercure de 1200 mm,

m — piège à azote liquide évitant toute entrée de vapeur de mercure dans le coffre de la balance,

n — balance EYRAUD,

o — four électrique ou Dewar à azote liquide entourant le tube laboratoire,

r — valve de Fugassi,

s — bouteille d' hélium à 99,99 % ouverte au marteau magnétique,

u — bouteille de krypton à 99 % .

de la balance fournit l'enregistrement de poids étalons. Le tarage du potentiomètre enregistreur est réalisé sur un potentiomètre étalon. Un pont de WHEATSTONE attaqué par un élément WESTON donne des tensions correctes au 1/1000 mV lorsqu'aucun courant n'est débité dans le pont. Un microampèremètre permet de vérifier son parfait équilibre.

Une rampe à gaz reliée à la rampe à vide et à la balance par l'intermédiaire d'une valve de FUGASSI sert à introduire dans cette dernière le gaz utilisé pour l'adsorption. Les pressions d'équilibre de ce gaz sont lues sur une jauge de MAC LEOD ([13]) qui après étalonnage mesure des pressions allant de $5.\ 10^{-5}$ mm de Hg à 2 mm de Hg environ avec une précision relative supérieure au 1/250. Les niveaux du mercure dans la jauge sont lus au cathétomètre qui sert également à régler la verticalité du tube de compression, du tube manométrique de la jauge et d'une règle graduée. Une lumière froide éclaire l'ensemble et assure une bonne visibilité des graduations et des ménisques. Il est en effet nécessaire d'effectuer les corrections de pression dues à la non ascension du mercure dans les tubes étroits et de calculer la hauteur du cylindre équivalent ([60]).

La température est contrôlée par trois thermocouples identiques cuivre - **constantan** . L'un d'eux est plongé dans de la glace fondante à travers une gaine en pyrex et le troisième à l'intérieur de la balance, au voisinage immédiat du carbonate de calcium. Le courant thermoélectrique est mesuré au pont de WHEATSTONE avec une précision de $\pm$ 0,02 mV ce qui permet d'estimer la température à $\pm$ 1°C.

Nous avons remarqué que le carbonate de calcium placé sous vide dans la nacelle au centre du tube laboratoire et refroidi extérieurement, ne prend jamais la température du bain thermostatique (fig. n°2). Pour pallier cet inconvénient nous introduisons temporairement avant chaque refroidissement de l'hélium dans le tube laboratoire sous des pressions de l'ordre de 5 mm de Hg, repérées au manomètre ([13]). Aussi dès les premiers instants de l'adsorption, le carbonate est à la température désirée. Le thermocouple ci-dessus indiqué sert à apprécier la température de l'échantillon, voisine de celle de l'azote liquide et non de déterminer sa valeur

Fig 2

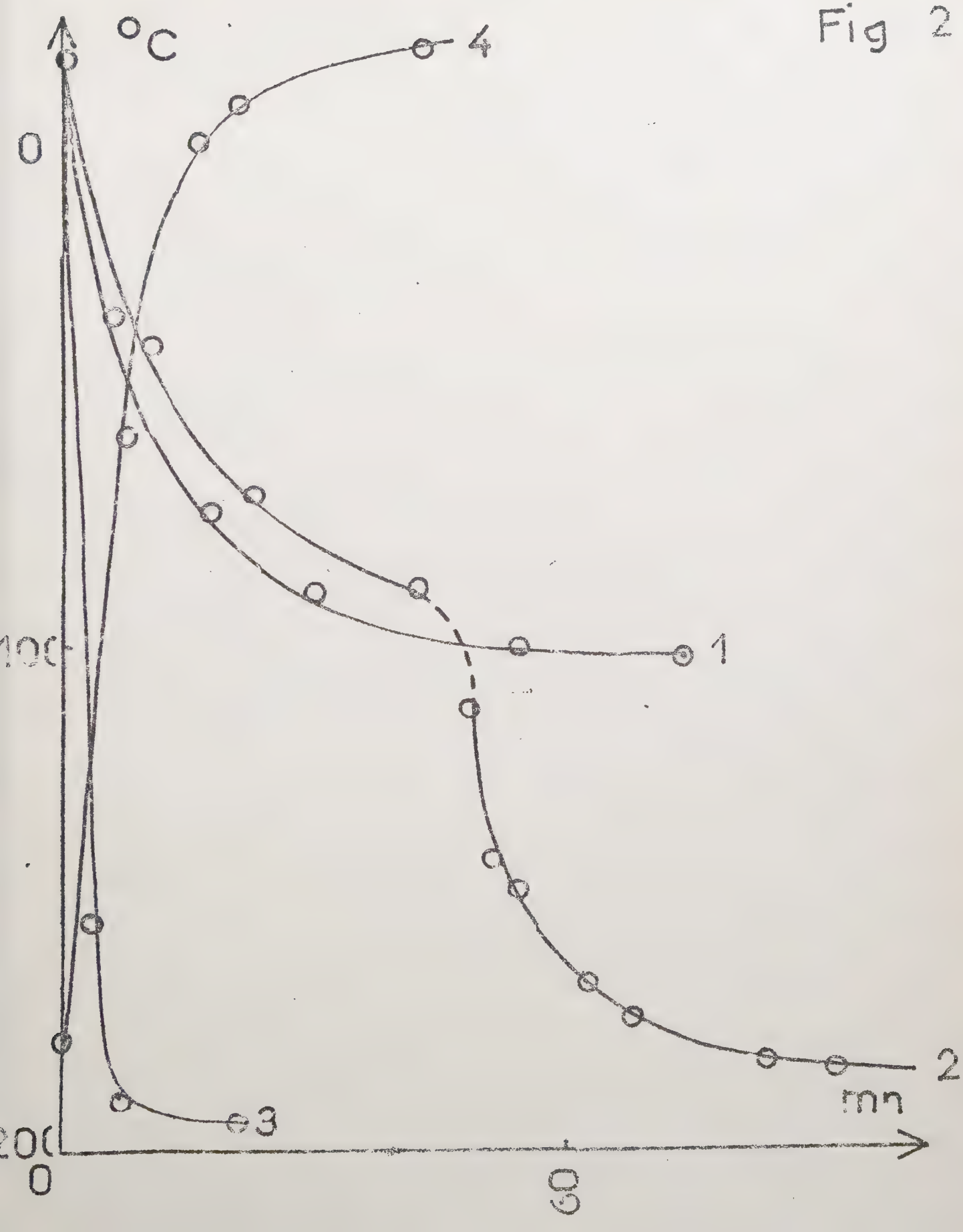


Figure n°2

Courbe dynamique de refroidissement d'un échantillon de carbonate par bain d'azote liquide.

Courbe 1 : tube laboratoire dans l'azote liquide, échantillon suspendu dans l'axe du tube. Vide de 10^{-4} mm de Hg dans ce tube. Départ en 0.

Courbe 2 : Idem à 1 jusqu'au pointillé. Après le pointillé le vide passe à 10^{-2} mm de Hg dans le tube.

Courbe 3 : Pression de 760 mm de Hg d'air ou de 5 mm de Hg d'hélium.

Courbe 4 : réchauffement de 2 par suppression de l'azote liquide.

exacte, rôle dévolu au thermomètre à oxygène beaucoup plus sensible. Ce dernier est plongé dans le bain cryostatique avant chaque manipulation.

Indiquons très rapidement la théorie et la pratique de nos manipulations. Le gaz adsorbant est du krypton. De tous récents travaux ([61])([62]) indiquent une surface moléculaire de 19,8 $\mathring{A}^2$, utilisable pour des mesures de surface spécifique. Sur un mètre carré de surface du solide, il y a donc

$$\frac{83,8.\ 5,05.\ 10^{18}}{6,023.\ 10^{23}}$$ g de krypton adsorbé et un

milligramme de l'adsorbat correspond à 1,423 m^2 de surface de l'adsorbant ([54]). Le krypton permet de mesurer ainsi, grâce à des relativement grandes variations de poids, de petites surfaces spécifiques. Ce qui est le cas pour nos gros cristaux de carbonate de calcium.

La précision de mesure d'une surface est ainsi de l'ordre du 1/100 mais la validité même de la théorie limite cette précision au 1/10 seulement.

Initialement la transformée linéaire de BRUNAUER, EMMETT et TELLER ([56]) a été calculée à partir d'isothermes d'adsorption d'azote, en admettant que l'adsorbat est à l'état liquide. En ce qui nous concerne, le krypton devrait se présenter à l'état solide sur l'adsorbant à la température de -195,5°C, ce gaz se solidifiant à -157,2°C. Des mesures récentes de mobilité des adsorbats de ce type ([63])([64])([65]), militent en faveur d'une adsorption à l'état liquide. De nombreux auteurs utilisent la tension de vapeur du krypton liquide extrapolée à 77,6°K aussi bien pour des mesures de surface que pour des mesures de chaleurs isostériques d'adsorption. MALDEN et MARSCH ([66]) ainsi que d'autres auteurs ([61])([62])([64])([67]) ([68]) utilisent les valeurs proposées par BEEBE, BECKWITH et HONIG ([69]) par extrapolation de la formule de MEITHUIZEN et CROMMELIN([70]):

$$\log P = \frac{-899,979}{T} - 12,55400 \log T + 31,50311 + 0,00175105\ T$$

dans laquelle la pression est exprimée en atmosphère c'est-à-dire 75,9529 cm Hg. MALDEN et MARSCH ([66]) ne prennent pas en considéra-

tion les valeurs plus élevées données par PETERS et WEILL ([71]) MICHELS ([72]) et par ALLEN et MOORE ([73]). Nous avons utilisé les valeurs données par la relation de MEITHUIZEN et CROMMELIN ([70]) qui est la plus fréquemment citée. Ces valeurs sont les suivantes : 2,63 mm de Hg à 77,6°K, 2,87 mm de Hg à 78°K et 3,72 mm de Hg à 79,2°K. Notons que malgré les variations importantes de la tension de vapeur saturante du krypton avec la température, l'expérience montre qu'une incertitude de l'ordre de ½ degré, ne modifie pas sensiblement la valeur mesurée de la surface spécifique.

Pour la réalisation des mesures de surface nous opérons de la manière suivante : nous desséchons à l'étuve pendant 2 h à 120°C, le carbonate de calcium qui est introduit après refroidissement dans une nacelle en pyrex à plusieurs plateaux. Sa masse est déterminée au 1/10 mg près. L'échantillon fixé à un plateau se la balance est soumis à un vide dynamique de 10^{-6} mm de Hg pendant 12 heures à 20°C environ. Les cristaux sont alors refroidis par un bain thermostatique d'azote liquide après introduction d'hélium dans l'appareil. La température désirée atteinte, l'hélium est rapidement pompé. Nous passons en vide statique et introduisons le krypton.

Les surfaces à l'azote ont été exécutées dans un appareil volumétrique identique à celui proposé par BRUNAUER, EMMETT et TELLER ([74])([75]) mais simplifié ([76]). Avant toute mesure, un four réglé par un thermomètre à contact disposé au voisinage de l'ampoule d'adsorption, assure le dégazage de l'échantillon sous un vide de 10^{-3} mm de Hg et à une température de 120°C. La température du bain cryostatique est prise à l'aide d'un thermomètre à oxygène. La dépression due à l'adsorption d'azote est suivie au cathétomètre.

6°/ Analyse thermique différentielle :

Afin de déterminer le seuil de décomposition thermique d'un échantillon, nous avons effectué quelques essais d'analyse thermique différentielle avec l'appareillage décrit par WEILL ([76]). Un four vertical à résistance de platine, chauffe un tube laboratoire en alumine frittée. La montée linéaire de température est réalisée manuellement à l'aide d'un potentiomètre ([77]). Dans ce

tube central sont suspendues trois éprouvettes en alumine rendues solidaires par un enroulement de fils Kanthal. Deux éprouvettes contiennent du kieselghur préalablement calciné à 1000°C pendant 48 h et tassé. Cette substance ne subit aucune transformation thermique appréciable au cours du chauffage et sert de témoin. La troisième éprouvette contient l'échantillon à étudier.

Un thermocouple Platine-Platine rhodié à 10 %, plongé dans le kieselghur donne la température de l'ensemble. Un montage différentiel indique la différence de température entre le témoin et l'échantillon. Un potentiomètre "X-Y" enregistre les températures en ordonnées et les différences de température en abscisse. Les raccords du fil du thermocouple - fils de l'enregistreur, blindés électriquement, sont plongés dans de la glace fondante à travers une gaine en pyrex. La sensibilité est de 10 mV/250 mm en ordonnée (0°C - 1038°C) et de 1 mV en abscisse (0°C- 148°C). La précision est de l'ordre de $\pm$ 1°C.

Nous pouvons exécuter cette manipulation sous vide dynamique grâce à un groupe de pompage classique. L'étanchéité du tube d'alumine a été vérifiée sous vide de 10^{-2}mm de Hg .

CHAPITRE II

PREPARATION ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES ECHANTILLONS

A . PREPARATION

La première difficulté que nous avons rencontrée, a été la préparation de cristaux de calcite très pure, de dimensions aussi différentes que possible d'un échantillon à l'autre, mais aussi identiques que possible pour un même échantillon.

Le carbonate artificiel peut se préparer en laboratoire ([2]) par action directe du gaz carbonique sur une solution aqueuse de chaux ([78]) ou par double décomposition entre carbonate de sodium et chlorure de calcium ([79])([80]). Mais les microcristaux obtenus au début de la réaction présentent la propriété de s'agglomérer entre eux et de grossir très rapidement. Aussi, pour éviter ce grossissement, certains auteurs ont-ils essayé d'opérer en présence de polyols ou d'amino-acides ([81à 86]), ou encore de microbulles gazeuses produites au sein même du milieu réactionnel ([87]).

La température ([88])([89]), l'acidité ([90]), la vitesse d'agitation du milieu ([91])([92]) et le temps de dépôt après précipitation des cristaux influent également sur les dimensions et la maille des cristallites obtenus ([93]). RYOKICHI ([94]) eut l'idée d'opérer en présence d'un faisceau d'ultra-sons.

Voici les méthodes que nous avons adoptées :

1°/ Action du gaz carbonique sur la chaux :

Nous envoyons une quantité connue de gaz carbonique dans une solution aqueuse saturée de chaux à 18°C ([95]). Le carbonate de calcium précipite. La figure n°3 représente l'appareil utilisé.

Le creuset b contient du carbonate de manganèse très pur. Sa décomposition thermique, carbonate la solution f dont la tempéra-

ture est réglée au 1/10°C près. Tout excès de gaz carbonique doit être évité qui dissoudrait le carbonate à l'état de bicarbonate([2]). Aussi une quantité connue de carbonate de manganèse est-elle utilisée. Dans le cas de l'emploi d'une bouteille de gaz carbonique à 70 kg/cm^2 de pression, un débimètre étalonné contrôle le passage du gaz.

Un agitateur puissant g brasse le mélange. Le pH réactionnel est mesuré par deux électrodes en verre et au calomel. La bourre de laine de verre c évite toute projection de carbonate de manganèse. e est un réservoir de sécurité. Avec 5 l d'eau bidistillée contenant 6 g de chaux en solution, un débit d'une bulle à la seconde à travers un capillaire de 1 mm pendant 180 min., nous obtenons, après repos d'une nuit à 20°C, filtration et séchage, 6 g de carbonate de calcium très blanc. Le pH égal à 11 en début de manipulation, passe finalement à 7 après dépôt.

Le sel se présente sous forme de cristaux allongés, homogènes, de 4 microns de long environ et de 1 micron de large. Le cliché pris au microscope électronique est identique à celui obtenu par SHIRAISHI au Japon ([96])([97]) (figure n°4-1).

L'examen par diffraction révèle que cet échantillon est de la calcite et non de l'aragonite ou de la vatérite, en accord avec les valeurs données par HANAWALT ([53]) (Tableau I).

L'analyse spectrographique dans l'ultra-violet indique la présence de 0,3 % de magnésium dans notre échantillon en tant que principale impureté décelable. Les autres éléments se présentent à l'état de traces après filtration des boues de dissolution de la chaux dans l'eau.

D'après la "perte au feu", effectuée dans un four électrique à 1080°C pendant 12 heures, la teneur en carbonate de calcium est de l'ordre de 99,5 %.

La densité mesurée sous vide est de 2,65 à 20°C. La valeur adoptée ordinairement est 2,71 à la même température ([98]).

Poursuivant nos recherches de préparation, nous avons repris la même méthode mais en la modifiant de la façon suivante: la filtration immédiate du précipité fournit des cristaux de

Fig 3

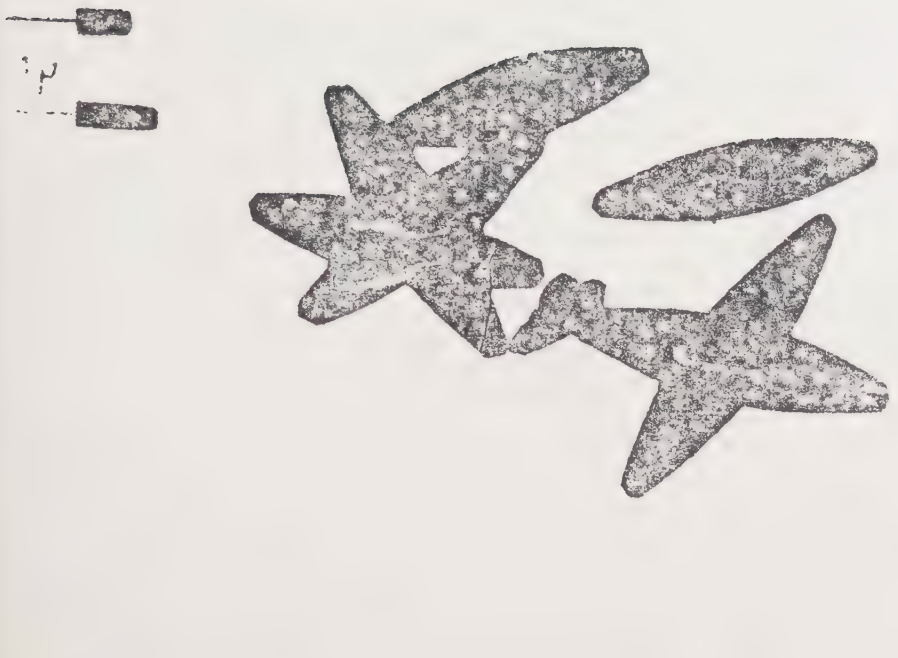


Fig 4

Tableau 1

Rayons X de CO_3Ca

N° raies	l en mm	d en Å	I/I_o	Réf d	Réf I/I_o
1	31,0	3,8345	m	3,836	0,08
2	39,5	3,030	TF	3,04	1,00
3	48,4	2,4837	F	2,49	0,20
4	53,0	2,279	F	2,283	0,24
5	58,0	2,091	F	2,09	0,20
6	63,8	1,909	F	1,92	0,32
7	65,3	1,8368	F	1,837	0,24
8	77,1	1,602	f	1,60	0,16
9	81,5	1,523	f	1,51	0,12
10	84,6	1,476	ff	1,475	0,05
11	87,0	1,436	m	1,439	0,08
12	88,1	1,419	f	1,425	0,05
13	93,0	1,354	fff	1,350	0,03
14	97,8	1,296	f	1,295	0,05
15	102,5	1,245	ff	1,245	0,05
16	109,5	1,1837	ff	1,179	0,06
17	112,5	1,150	m	1,150	0,05
18	113,8	1,042	fff	1,045	0,03

Calcite

carbonate de calcium très petits, de 0,1 à 0,5 micron, mais amorphes et non homogènes. Si l'on attend 10 min. avant filtration, ces cristaux ont régulièrement 1 micron de long et 0,5 micron de large. Ils sont homogènes (fig. n°4-2). Si on opère à 0°C, les cristaux déposés au bout de 12 heures ont de 8 à 10 microns de long et de 2 à 3 microns de large. Ils sont également très homogènes.

Un faisceau d'ultra-sons ([94]), émis par un appareil de 150 watts au sein de la solution avant filtration immédiate ne fournit pas de cristaux plus petits que 0,1 micron.

Si on opère sous vide ([99]) il s'est avéré impossible de dissoudre une quantité quelconque de gaz carbonique dans la solution calcique. Cette dernière, malgré le barbotage intense au sein du liquide reste toujours claire.

En abaissant la concentration de la chaux à 0,5 g dans 2,5 l d'eau ([95]), les cristaux s'arrondissent et tendent vers un diamètre d'un micron après repos.

Il en est de même en augmentant la solubilité de la chaux par la présence de polyols très purs ([100]). 4g de chaux sont solubilisés dans 1,5 l d'eau et 65 cm3 de glycérine. La carbonatation fournit, après repos, un précipité crémeux de cristaux arrondis de 2 microns.

L'addition de soude - 0,2 g pour 6 g de chaux et 5 l d'eau relève le pH final de la solution à la valeur initiale pH =11. Les cristaux obtenus dans ces conditions sont fins et irréguliers.

La présence de 0,2 g de gélatine très pure ([81]), et de 1,2 g de soude sur 6 g de chaux et 5 l d'eau entraine la formation de mousses importantes au cours de la réaction. Les cristaux ronds de 1 micron de diamètre sont réguliers et identiques pendant la formation et après dépôt.

Nous concluons à la nécessité de laisser reposer le précipité afin d'obtenir des cristaux homogènes bien que cette attente fasse augmenter la taille des grains.

Il va de soi que les cristaux préparés en présence de substances chimiques étrangères solubles sont lavés suffisamment longtemps jusqu'à l'élimination des impuretés. Leur pureté est

d'ailleurs contrôlée par la suite. Ils sont rejetés, si celle-ci n'est pas satisfaisante.

2°/ Action du carbonate de sodium sur le chlorure de calcium:

Une solution de 133 g/l de chlorure de calcium est mélangée à volume égal, dans l'appareil vu ci-dessus, à une solution de carbonate de sodium à 127 g/l , additionnée de 8 g/l de soude ([6])([79])([80])([101])([102]). Une agitation intense est nécessaire. Le pH final est 9. SATTERFIELD et FEAKES ([6]) proposent d'utiliser une solution à 55,5 g/100 cm3 de chlorure de calcium et une solution à 18 g/100 cm3 de carbonate de sodium.

Dans les deux cas un gel instable se forme instantanément qui ne peut être examiné au microscope électronique. Après rupture du gel en 10 min environ et repos, nous obtenons des cristaux à peu près ronds de 0,2 micron de diamètre,paraissant réguliers.

3°/ Préparation à l'autoclave :

Nous avons préparé du carbonate de calcium en grains très fins en suivant le mode opératoire décrit dans un brevet Japonais ([86]) (figure n°5).

10 g de chaux très pure tamisée sur soie - maille 0,1 mm- sont mis en suspension dans 100 cm3 de méthanol RP additionné de 5 cm3 de glycérine RP. La suspension est versée dans un autoclave en e . Un balayage de gaz carbonique en b sous 1 kg/cm3 - la bouteille de gaz carbonique est munie d'un détendeur et d'une microfuite réglable - élimine l'air contenu dans l'appareil et sature pendant 15 min la solution alcoolique e . L'autoclave est fermé puis chauffé par deux becs bunsen. Après 20 min. de chauffage environ, nous mesurons en f une température interne de 205 $\pm$ 5°C grâce à un thermocouple Chromel-Alumel et la pression est de 225-230 kg/cm^2 . A ce moment, le chauffage est interrompu et nous ouvrons la seconde vanne avec précaution. Nous recueillons dans une éprouvette 70 cm3 d'une suspension de carbonate de calcium dans de l'alcool méthylique. Cette suspension n'est pas décantée avant 72 heures. Les cristaux obtenus ont 1000 Å environ de long (figure n°6). Leur pureté vérifiée par "perte au feu" et spectrographie dans l'ultra

Fig 5

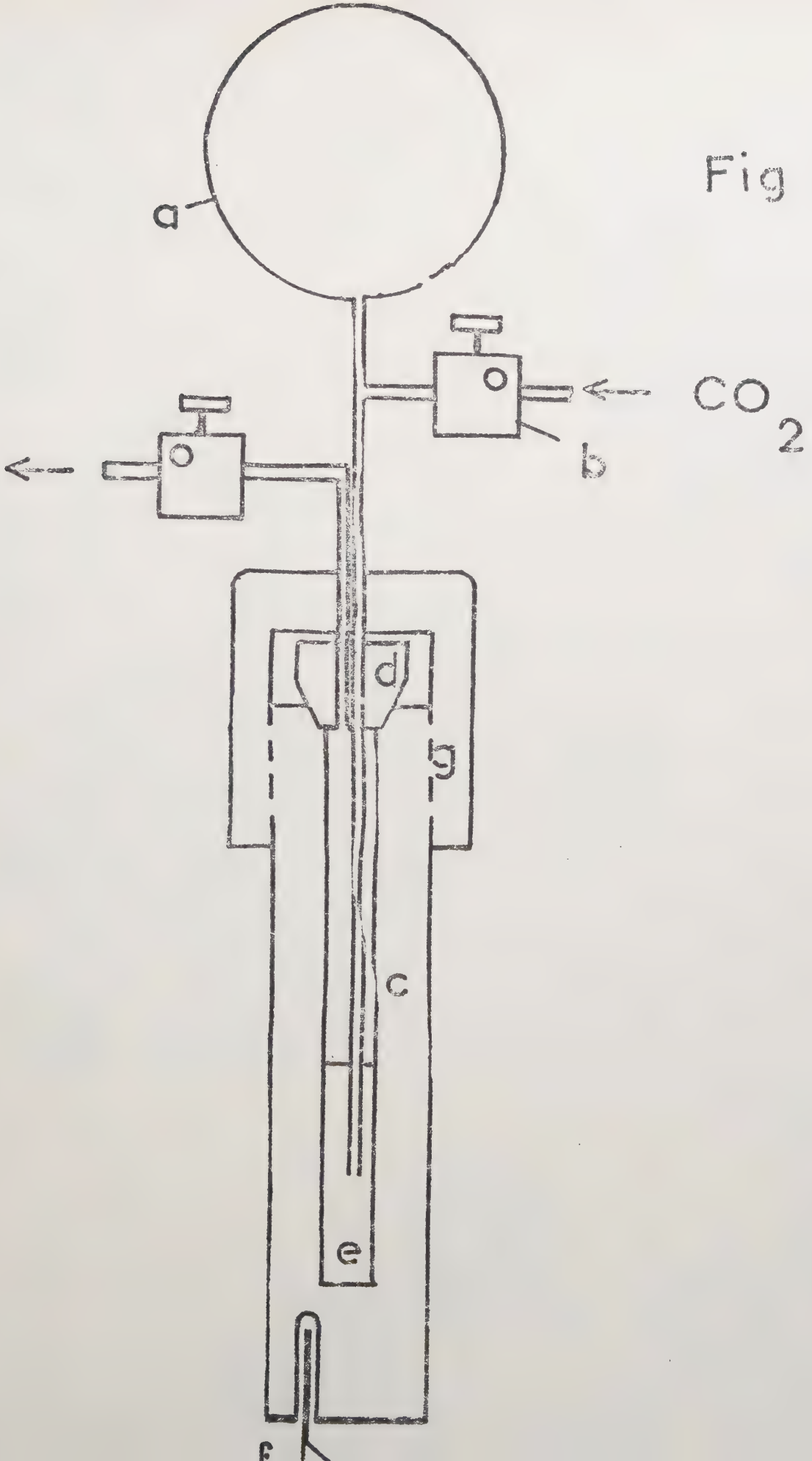


Fig 6

violet est de 98,7 %. Les cristaux sont d'un blanc franc. Le fond de l'autoclave est rempli d'une masse gélatineuse d'un blanc rosé.

Nous n'avons pas pu reproduire les résultats mentionnés dans un second brevet Japonais ([87])([103]) et faisant appel à la réaction de préparation de l'acétylène. Il ne nous a pas été possible de nous procurer le carbone de calcium suffisamment pur qu'exige le procédé.

Pour les cristaux plus petits nous avons été obligés de faire appel à des produits commerciaux ([97]).

B. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES

1°/ Caractéristiques principales :

Elles sont résumées dans le tableau II. Les échantillons désignés par la lettre C ont été préparés par action du gaz carbonique sur la chaux. La lettre D correspond à la préparation par double décomposition et la lettre A aux cristaux obtenus à l'autoclave. La pureté a été définie par perte au feu; la nature et le pourcentage des impuretés ont été déterminés par spectrographie d'émission dans l'ultra-violet et les dimensions des cristaux mesurées au microscope électronique. La diffraction des rayons X a montré que tous les échantillons sont de la calcite.

Tableau II

Echantillon	Densité	Pureté	Mg %	SiO_2 %	Diamètre moyen en Å
C_1	2,63	99,8	0,2	-	100.000
C_2	2,65	99,7	0,3	-	50.000
C_3	2,65	99,5	0,3	-	40.000
C_4	2,65	99,0	0,35	-	70.000
D_1	2,70	99,0	0,4	0,3	1.000
D_2	2,65	98,5	0,14	0,01	700
D_3	2,63	98,7	0,3	0,1	700
A_1	2,63	96,7	0,35	0,1	300

La perte au feu de l'échantillon A_1 correspond surtout à l'élimination d'un enrobage de 2,2 % de stéarine, éliminée par dissolution avant emploi.

2°/ Surfaces spécifiques :

Avant toute manipulation nous avons vérifié que la poussée exercée par le gaz d'adsorption sur la nacelle et l'échantillon lui-même est pratiquement négligeable et que l'adsorption du gaz par la nacelle et sa suspension à très basse température est nulle. De même nous avons contrôlé que le fil spécial reliant le thermocouple interne à des cosses prévues à cet effet, n'a aucune réaction sur le fléau et que la température de l'échantillon est avant toute manipulation, à un degré centigrade près, celle de l'agent cryostatique utilisé.

Les points de la transformée linéaire que nous obtenons

$$p/_{q(p_o-p)} = f\ (p/p_o)$$

sont assez bien alignés entre eux. Les mesures d'adsorption d'azote et de krypton donnent les surfaces suivantes :

Tableau III

Echantillon	Surfaces spécifiques (m^2/g)		
	adsorption de krypton (1)	adsorption d'azote (2)	adsorption d'azote (3)
C_1	1	1	1
C_2	< 1	< 1	< 1 (0,26)
C_3	3	3	4
C_4	< 1	< 1	< 1 (0,19)
D_1	12	14	16
D_2	9	10	12
D_3	18	16	18
A_1	20	21	25

(1) Désorption 12 h à 10^{-6} mm de Hg à 20°C après chauffage à 120°C pendant 2 h à l'extérieur de l'appareil de surface.

(2) Désorption 5 h à 10^{-3} mm de Hg à 20°C après chauffage 2-3 h à 120°C.

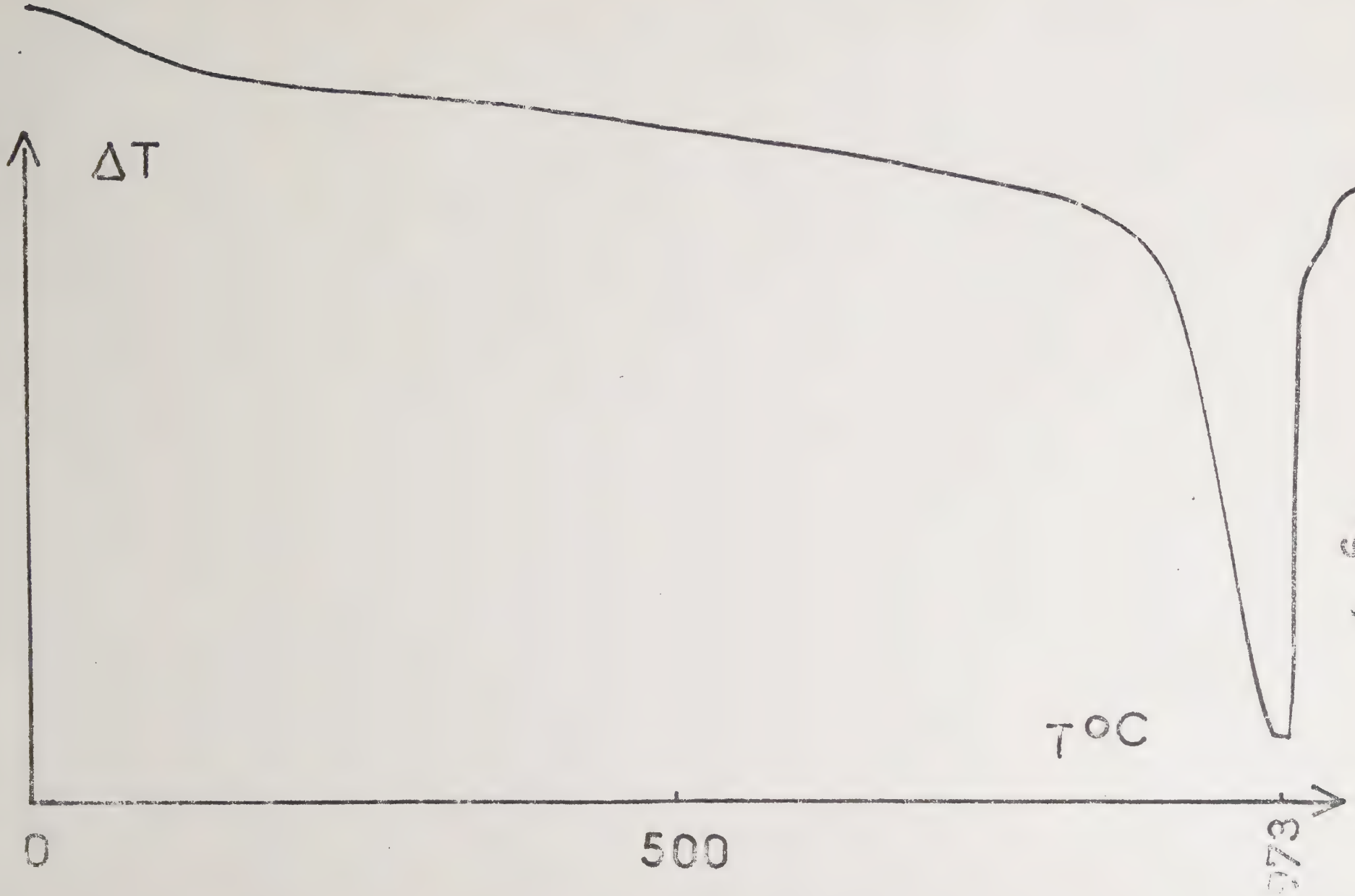


Fig 7

(3) Désorption 5 h à 10^{-3}mm de Hg après chauffage 2-3 h à 120°C in situ.

Pour les mesures de surface au krypton, nous avons adopté comme valeur de la tension de vapeur saturante p_o = 2,83 mm de Hg à 78°K.

3°/ Analyse thermique différentielle :

Nous obtenons les résultats suivants :

a) à l'air libre : nous entendons par là que le tube du four est en communication directe avec l'atmosphère extérieure. La décomposition se déroule de façon tout à fait régulière et cesse de façon parfaitement nette (voir par exemple la courbe ci-jointe, relative à l'échantillon C_2) (figure n°7).

Dans le cas où les cristaux sont enrobés, la courbe est plus tourmentée.

La température de décomposition varie avec les échantillons de carbonate de calcium, les petits cristaux se décomposant plus tôt que les gros.

b) sous vide : La décomposition se fait à température bien plus basse sous vide dynamique poussé qu'à pression ordinaire, le gaz carbonique s'éliminant dès qu'il se forme. Nous observons des différences de températures de 150°C pour le même échantillon décomposé à l'air ou sous vide.

La profonde courbure observée avant décomposition 'échantillon C_2) pourrait être due à l'élimination d'eau fortement adsorbée ([104]).

Il semblerait enfin que sous vide les petits cristaux se décomposent également plus tôt que les gros, la différence étant toutefois moins nette que sous la pression ordinaire.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION

1°/ Appareil

Nous avons étudié sous vide dynamique poussé (5.10^{-5} mm de Hg) la décomposition thermique du carbonate de calcium de granulométrie variée (cristaux précédemment étudiés) dans le même appareil gravimétrique que celui utilisé pour la mesure des surfaces.

L'échantillon de 100 ± 1 mg est placé dans une nacelle d en platine à quatre plateaux superposés et étalé de façon aussi régulière que possible. L'épaisseur de la couche non tassée est de l'ordre de 0,5 mm. La nacelle a 20 mm de haut et 10 mm de diamètre. L'ensemble est suspendu dans un tube de quartz a raccordé à la balance par des anneaux quartz-pyrex f et b (figure n°8).

La précision sur la variation de poids observée est de ± 1/5 mg pour une perte de poids de 44 mg de gaz carbonique.

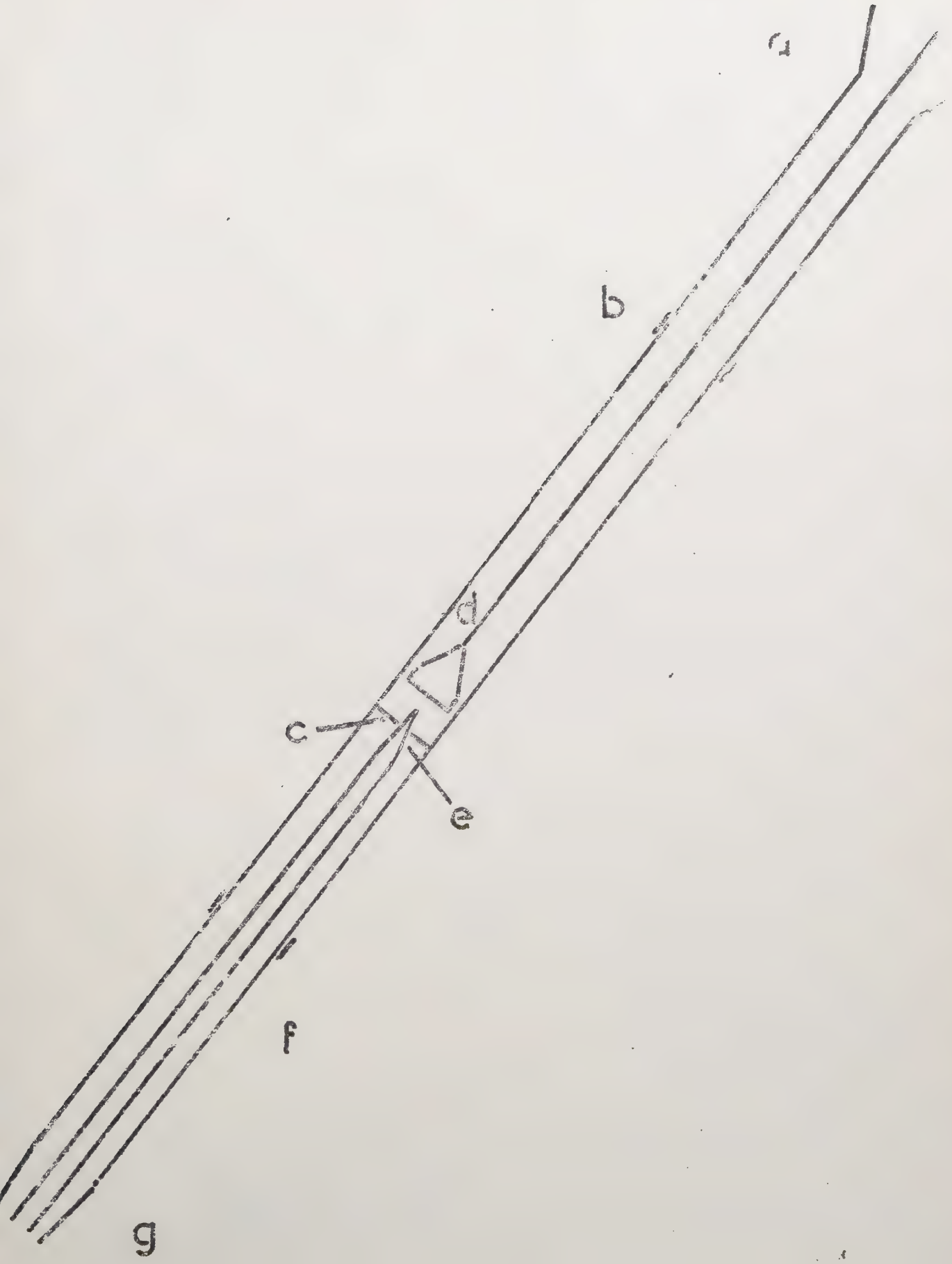
Un thermocouple Chromel-Alumel e dont la correction de soudure froide est réalisée par immersion de ces dernières dans de la glace fondante est placé dans une gaine réfractaire au voisinage immédiat de la nacelle.

Le fléau de la balance est équilibré de façon que la nacelle n'entre jamais en contact avec le thermocouple.

L'élément chauffant est un four chemisé de 1100 watts muni d'une jaquette de refroidissement par eau. La position du four par rapport à l'ensemble nacelle-thermocouple est définie une fois pour toutes.

La régulation de température est réalisée à 2-3°C près à 550°C par un régulateur du type modulé Sensilab. Le système Sensilab est un pont de Wheatstone attaqué par le potentiel du thermocouple de régulation, différent du thermocouple de mesure et

Fig 8



plongé à l'intérieur du four par une ouverture latérale, au voisinage des résistances de chauffage ([77]). Le courant de déséquilibre du pont déplace un galvanomètre dont l'aiguille en forme de palette, constitue l'armature mobile d'un condensateur variable. Le condensateur est inséré dans un circuit oscillant à haute fréquence commandant un thyratron de puissance. La régulation autour de la plage désirée est contrôlée par deux thermo-éléments opposant au courant de déséquilibre du pont une force électromotrice connue à l'avance.

La montée linéaire de température est réalisée manuellement à l'aide d'un alternostat ([77]). Les conditions de chauffage sont identiques pour tous les échantillons, les courbes d'enregistrement de température étant parfaitement reproductibles.

La montée linéaire est réalisée la première fois de la façon suivante : un programme de chauffage quelconque est décidé. La température est enregistrée à tout instant sur potentiomètre Meci. La courbe T = f (temps) est découpée en portions de droites et au cours des manipulations suivantes, on agit sur l'alternostat de réglage à des temps bien déterminés de façon à redresser cette courbe. Dans notre cas nous avons observé sur plusieurs montées linéaires, la parfaite reproductibilité de la courbe des températures selon un programme particulier correspondant à nos manipulations et donné dans le Tableau IV ci-après.

Tableau IV

Temps en min.	Ampères	Volts	Observations
0	4	80(1)	(1) début de chauffage. La portion 0-4 mV n'est pas linéaire.
5	5	100(2)	(2) Des fluctuations d'une min. autour des valeurs données n'entrainent pas d'inflexion sensible autour de la droite T = f (temps).
15	6	120	

2°/ Méthodes de mesure :

Nous choisissons initialement la valeur de la tempéra-

ture de façon que la réaction ne soit ni trop lente ni trop rapide. Cette réaction débute durant la période de mise en température mais son degré d'avancement ne dépasse pas 10 % en moyenne avant que le palier effectif de température soit atteint. Nous travaillons ainsi sous vide entre 480°C et 580°C à $\pm$ 1,5°C.

Nous opérons de la façon suivante : 100 $\pm$ 1 mg de carbonate de calcium sont placés dans la balance et dégazés à $5.\ 10^{-5}$mm de Hg jusqu'à poids constant. A ce moment le chauffage débute. La variation de poids est enregistrée automatiquement.

Nous obtenons ainsi la courbe expérimentale des variations du poids de gaz carbonique dégagé en fonction du temps. La courbe cinétique de la réaction est obtenue en portant en fonction du temps, le rapport m/m_o du poids m de gaz carbonique restant dans l'échantillon à l'instant t, au poids m_o de gaz carbonique total, qui doit s'échapper lorsque la réaction est achevée. Cette courbe, comme dans les expériences de BRITTON, GREGG et WINSOR ([10]) ([13]) obéit à la loi

$$\left(m/m_o\right)^{\alpha} = -k't + a$$

où α et a sont des constantes, cette dernière étant voisine de zéro. Sous sa forme différentielle, la fonction devient

$$\alpha \left(m/m_o\right)^{(\alpha-1)} \cdot d\left(m/m_o\right) = -k'$$

$$\frac{-d\left(m/m_o\right)}{dt} = \frac{k'}{\alpha} \left(m/m_o\right)^{1-\alpha} = k \left(m/m_o\right)^{1-\alpha}$$

où k est la vitesse spécifique et $1-\alpha = n$ l'ordre de la réaction. La transformée de cette équation

$$\ln \left[\frac{-d\left(m/m_o\right)}{dt}\right] = \ln k + (1-\alpha) \ln \left(m/m_o\right)$$

doit être une droite dont la perte $n = 1-\alpha$ donne la valeur de l'ordre et l'ordonnée à l'origine en k, celle du logarithme de la vitesse spécifique ([10]). Ce logarithme porté en fonction de $1/T$, inverse de la température absolue de la réaction, doit nous donner une droite dont la pente fournit l'énergie d'activation E d'après la loi d'Arrhénius

$$\ln k = A - \frac{E}{RT}$$

3°/ Résultats expérimentaux :

a) Observations préliminaires : Bien que la poussée radiométrique n'intervienne pas dans nos mesures - décomposition différentielle à température constante - nous avons mesuré les valeurs de cette force verticale descendante, due au fait que les molécules les plus chaudes sont en haut et frappent de haut en bas la surface de la nacelle avec plus de force que les molécules inférieures plus froides ([105]). A 1000°C, sur une nacelle en platine de 20 mm de haut et 10 mm de diamètre, à quatre plateaux superposés, dans un tube en quartz de 20 mm de diamètre intérieur, sous un vide de $5.\ 10^{-5}$ mm de Hg, la poussée radiométrique mesurée est de 2 mg. Celle-ci ne se manifeste qu'à partir de 700°C.. Si deux écrans en quartz sont disposés de part et d'autre de la nacelle, déterminant ainsi une zone isotherme, la poussée radiométrique devient pratiquement nulle.

b) Résultats cinétiques :

Avant d'entrer dans le détail des résultats cinétiques, nous signalerons d'abord quelques observations d'ordre général. Sous vide dynamique poussé, la réaction de composition de la calcite

$$CO_3Ca \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

est très rapidement déplacée de la gauche vers la droite, à température relativement basse. Le rôle de cette dernière est important puisque la décomposition d'un échantillon est pratiquement totale en 310 min. à 815°K et en 50 min. à 887°K.

Comme l'avaient déjà noté WHITING et TURNER à pression ordinaire ([28]), les petits cristaux se décomposent sous vide plus vite que les gros. Le Tableau V, donne en fonction du diamètre des cristaux et pour une même température, le temps nécessaire pour décomposer 50 %, 75 %, 80 % et 100 % de carbonate.

Tableau V

Echantillon	Diamètre en Å	Temps de décomposition en min. à 50 %	78 %	80 %	100 %
C_4 à 793°K	70.000	42 ± 0,5	73 ± 0,5	82 ± 0,5	317 ± 1
C_4 à 841°K	70.000	13	23	25	72
D_3 à 791°K	700	29,5	56	63	261
D_3 à 842°K	700	8,5	14,5	20	48

Les courbes $m/m_o = f(t)$ déduites des données expérimentales, ont toutes l'allure générale de celle reproduite sur la figure 9 (p.39) et concernant l'échantillon D_1 décomposé à 793°K. De ces courbes $(m/m_o) = f(t)$ nous déduisons les grandeurs $\log(m/m_o)$ et $\log\left(\frac{d(m/m_o)}{dt}\right)$. Les points expérimentaux obtenus sont portés sur un graphique en fonction du temps. Les différents points de cette droite fournissent les valeurs "lissées" des logarithmes des concentrations et des vitesses, que nous utilisons par la suite, pour déterminer l'ordre (figure n°10) et la vitesse initiale par extrapolation de la droite

$$\log\left(\frac{d\,m/m_o}{dt}\right) = f\left(\log\left(m/m_o\right)\right)$$

jusqu'à $\log\left(m/m_o\right) = 0$. L'énergie d'activation de la réaction est déduite de la pente de la droite

$$\log k_{\text{initiale}} = f\,(1/T\ °K)$$ (figures n° 11 et 12 .

c) Données expérimentales :

L'ordre réactionnel moyen est apporté dans le tableau suivant .

Fig 9

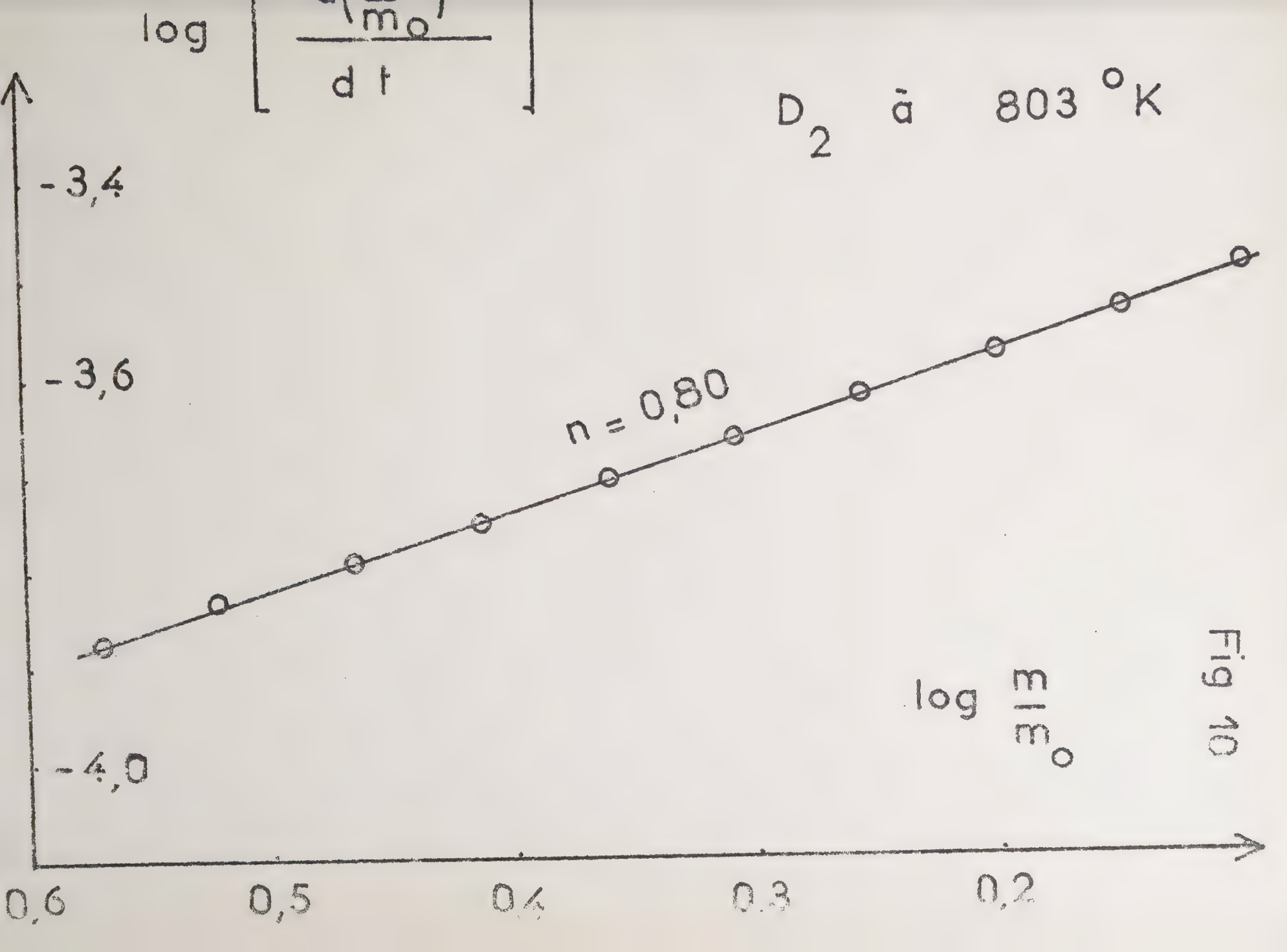


Fig 10

Fig 11

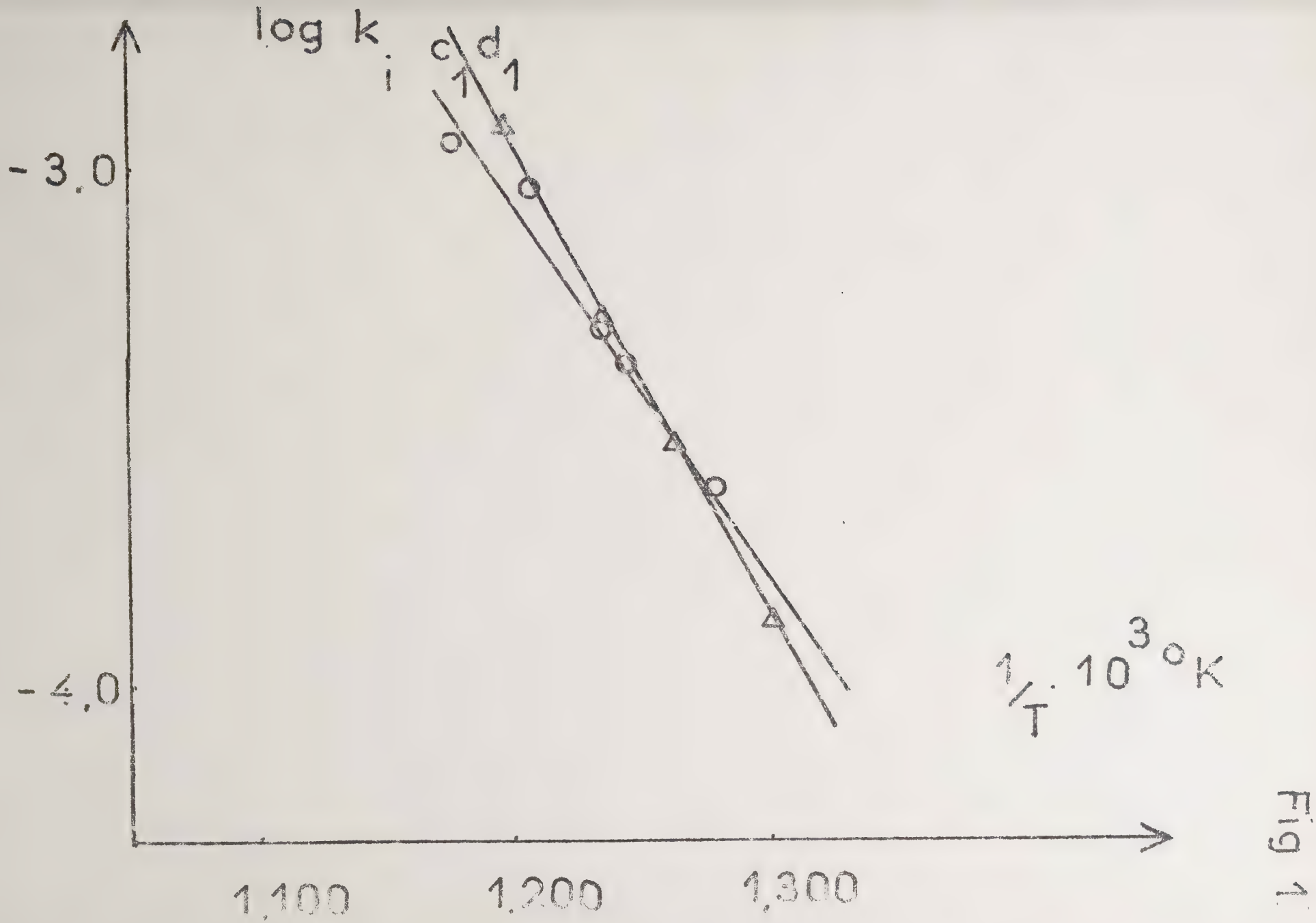


Fig 1

Tableau VI

Echantillon	Surface en m^2/g.	Diamètre en Å.	Ordre moyen ± 0,05
C_1	1	100.000	1,05
C_2	1	50.000	1,00
C_3	4	40.000	1,05
C_4	1	70.000	0,95
D_1	16	1.000	0,95
D_2	12	700	0,90
D_3	18	700	1,00
A_1	25	300	1,05

Les différentes valeurs des énergies d'activation figurent dans le tableau VII.

Tableau VII

Echantillon	Surface m^2/g	Ecart de température	Energie d'activation Kcal/mole
C_4	1	480-580° C	33,9 ± 0,4
C_1	1	"	33,6
C_2	1	"	37,2
C_3	4	"	35,6
D_2	12	"	40,2
D_1	16	"	41,1
D_3	18	"	41,2
A_1	25	"	43,5

Les valeurs de la vitesse initiale pour ces échantillons C_3 et A_1 sont consignées dans le tableau suivant :

Tableau VIII

Echantillons	1/T °K	$k_{initiale}$ en sec^{-1}
C_3	1,298	0,000 154
	1,253	0,000 338
	1,206	0,000 758
	1,180	0,00 118
A_1	1,298	0,000 115
	1,253	0,000 302
	1,206	0,000 831
	1,180	0,00 148

4°/ Interprétation des résultats trouvés :

1) Interprétation de l'ordre

Il est extrêmement difficile d'interpréter la valeur sensiblement constante de l'ordre moyen trouvé, égale à l'unité ([10])

a/ erreurs systématiques

Ces erreurs proviennent essentiellement de l'enregistrement. L'appareil peut présenter une certaine dérive - reprise par tarage automatique - ou une certaine inertie, surtout dans les faibles sensibilités. Le déroulement du papier peut ne pas être régulier. La nécessité s'impose d'utiliser une grande vitesse de déroulement, contrôlée par pointage au chronomètre.

b/ Interprétations théoriques

Cette valeur de l'ordre voisine de un, n'est pourtant pas inhabituelle puisque SPLICHAL ([4]) entre autres, trouve les mêmes réactions des ordres tendant vers l'unité. Cependant l'étude de la décomposition thermique de gros cristaux de calcite a montré que l'interface réactionnelle progresse vers le centre du cristal à vitesse constante. Si l'échantillon est formé d'un amas de petits cristaux, la réaction progresse vers le centre de l'amas et non vers

le centre des cristaux. Dans ce cas, le taux de décomposition est proportionnel à l'interface et par conséquent à la puissance 2/3 du volume c'est-à-dire du poids de l'échantillon non encore décomposé. Comme nous avons opéré en couches très minces, nous ne pouvons faire intervenir la géométrie du tas. La valeur que nous trouvons doit être expliquée par la présence de facteurs perturbants déplaçant vers des valeurs plus élevées l'ordre de la réaction.

Parmi ces facteurs nous pouvons citer ([106])([107])([108])

a/ "Auto-refroidissement" BRITTON, GREGG et WINSOR ([10]) notent qu'un phénomène peut augmenter la valeur de la vitesse spécifique et par suite modifier également l'ordre. Le phénomène est d'ordre thermique. En effet dans le cas qui nous intéresse - réaction endothermique - la fraction réagissante se trouve à une température inférieure à celle que nous mesurons. Cet abaissement de température se traduit par un abaissement de la vitesse spécifique observée et ce phénomène est d'autant plus marqué que le taux de décomposition est plus bas . Par conséquent la vitesse spécifique mesurée va augmenter tout au long de la réaction ce qui entraine une modification de l'ordre.

b/ Facteurs divers : D'autres facteurs perturbants peuvent intervenir tels que la diffusion intergranulaire des gaz ([5]) ([109])([6])([110]) ou la germination ([15]). Nous en parlerons plus loin (page 48).

2) Vitesses spécifiques

Les vitesses spécifiques données plus haut (Tableau VIII) déterminées par extrapolation de la transformée linéaire de la loi cinétique, ne sont en réalité que les vitesses initiales. La cinétique des réactions hétérogènes dépendant au premier chef de l'interface, la vitesse spécifique doit être exprimée par la valeur de la vitesse initiale ramenée à l'unité de surface. Dans le tableau IX nous donnons les valeurs des vitesses spécifiques à 850°K pour les différents échantillons.

Tableau IX

Echantillon	vitesse initiale en sec.$^{-1}$.10^3	surface initiale en $cm^2/g.10^4$	vitesse spécifique en sec.$^{-1}$ $cm^{-2}.10^7$
C_4	1,25	0,2	6,25
C_2	1,28	0,3	4,26
C_1	1,25	1	1,25
C_3	1,44	4	0,36
D_2	1,44	12	0,12
D_1	1,86	16	0,11
D_3	1,19	18	0,06
A_1	1,59	25	0,06

Comme cela est naturel pour les réactions de ce type, la vitesse initiale croît avec la surface. Par contre, la vitesse spécifique suit d'assez près la loi hyperbolique:

$$\text{Vitesse spécifique} = \frac{1,40.\ 10^{-3}}{S.\ cm^2} \quad \text{à } 850°K.$$

Elle devrait être constante, mais comme la vitesse initiale croît moins vite que la surface, pour une surface infinie, la vitesse par cm^2 sera nulle. POLANYI et WIGNER ([111]) ont établi une relation qui d'après la théorie des collisions permet de calculer à priori la vitesse par unité de surface ([10])

$$-dx/dt = \left(\frac{\tau . \rho . N}{M}\right) . \nu . e^{-\frac{E}{RT}}$$

dans laquelle τ est la somme des rayons ioniques de Ca^{2+} et CO_3^{2-} ρ la densité du solide, N le nombre d'Avogadro, M la masse moléculaire et ν le facteur de fréquence. La valeur de ce dernier varie dans une très large mesure (de 10^{11} à 10^{34}) mais lorsque l'énergie d'activation est voisine de la chaleur de formation du solide, ce qui est généralement le cas pour les carbonates anhydres, sauf ceux de zinc et de magnésium [FISCHBECK et SNAIDT ([112])([108])] [ZAWADSKY ([5])], ν peut être égal à 10^{13}. Le tableau X donne, en regard des valeurs déduites de nos résultats expérimentaux, les valeurs théoriques obtenues par application de la relation

POLANYI- WIGNER :

Tableau X

Echantillon	Forme	Résultats expérimentaux	Résultats théoriques
C_1	Cube	$1,77. 10^{17}$	$9,64. 10^{18}$
C_2	"	$2,85. 10^{14}$	$2,47. 10^{17}$
C_3	ellipse	$3,46. 10^{15}$	$5,65. 10^{17}$
C_4	cube	$2,33. 10^{15}$	$8,25. 10^{18}$
d_1	sphère	$4,46. 10^{14}$	$1,15. 10^{17}$
d_2	"	$0,79. 10^{12}$	$9,84. 10^{15}$
d_3	"	$1,30. 10^{13}$	$5,14. 10^{15}$
a_1	"	$1,91. 10^{13}$	$2,97. 10^{15}$

Les différences observées de l'ordre de 10^{+2} - 10^{+3} seraient normales d'après BACKSTRÖM ([37]) et BRITTON, GREGG et WINSOR ([10]), étant donnée l'imprécision de ν et du rapport volume/surface fonction de la géométrie incertaine du cristal.

3) Energies d'activation

Si on compare les données du tableau VII, on remarque que l'énergie d'activation croît avec la surface. Pour les échantillons la variation C_1 C_2 C_3 et C_4 est sensiblement inférieure à la valeur d' enthalpie de la dissociation que fournissent les tables de constantes thermodynamiques. En effet cette valeur est, dans les conditions standards, pour la réaction

$$CO_3\,Ca_{(c)} \rightleftharpoons Ca\,O_{(c)} + CO_{2(g)}$$

$$\Delta H^{O}_{298} = 42,50 \quad \text{selon VALLET ([43])([44])}$$

et ses variations avec la température est reproduite dans le tableau XI.

Tableau XI

T°K	298	573	873	1173
ΔH°_T Kcal/mole	42,50	41,88	40,84	39,53

Remarquons que les valeurs expérimentales de ΔH°_T mesurées par différents auteurs varient entre 37,25 Kcal/mole (MATSUI ([39]) et 41,17 Kcal/mole (SMYTH et ADAMS ([34])) avec une moyenne pour neuf valeurs de 38,8 Kcal/mole à 900°C.

D'après cette chaleur de formation moyenne nous classons nos énergies d'activation en deux groupes : celles qui sont inférieures à la chaleur expérimentale de formation: C_1 C_2 C_3 et C_4 et celles qui sont supérieures ou égales : D_1 D_2 D_3 et A_1 . Le premier groupe correspond à des cristallites dont le diamètre est supérieur à 1000 Å ; les seconds aux plus petits cristaux.

Ces résultats nous inclinent à penser que la cinétique observée pourrait ne pas correspondre à la seule réaction de décarbonatation. A la lumière des travaux de SPENCER et TOPLEY ([16])d'une part et de ZAWADSKY et ULINSKA ([113]) d'autre part, nous pensons pouvoir faire intervenir une réaction secondaire. En effet les premiers auteurs étudiant la décomposition du carbonate d'argent, ont été amenés à supposer un équilibre d'adsorption intermédiaire pour expliquer la valeur anormalement élevée de l'énergie d'activation. Les seconds ont confirmé cette hypothèse en mesurant l'énergie d'activation de l'adsorption du gaz carbonique sur différents oxydes. Nous pouvons donc admettre que lors de la décomposition de la calcite nous avons les réactions suivantes :

$$(1) \quad Ca\,CO_{3(c)} \longrightarrow \left[CaO,\ CO_{2\,ads}\right]_{(sol)}$$

$$(2) \quad \left[CaO,\ CO_{2\,ads}\right]_{(sol)} \longrightarrow CaO_{(sol)} + CO_{2\,(g)}$$

dont la plus lente régirait l'évolution chimique observée. Comme

celle-ci est suivie par perte de poids, son enregistrement ne pourrait cesser de concerner la réaction globale que si le processus(2) de désorption est le plus lent. Ce processus est évidemment défavorisé par une augmentation du rapport de la surface actuelle de la chaux à la quantité de gaz carbonique libéré selon (1) à l'instant t . C'est pour les gros cristaux et les taux de transformation élevés que ce rapport est le plus grand. Dans ces conditions, l'énergie d'activation fournie par les mesures cinétiques peut cesser de concerner la réaction globale et tendre vers l'énergie d'activation de la réaction (2), énergie qui a pour limite inférieure la chaleur de désorption du gaz carbonique chimisorbé sur la chaux.

On peut admettre également qu'un troisième phénomène vient se superposer aux deux premiers : la diffusion à travers la chaux formée. En effet le gaz carbonique désorbé ou provenant de la simple décomposition du carbonate, doit traverser la couche de chaux précédemment formée. Celle-ci, très divisée, doit opposer au passage du gaz une résistance qui est fonction de son épaisseur donc, à la limite, du rayon du cristal. La diffusion intergranulaire peut donc gouverner la cinétique, surtout dans le cas des gros cristaux et, comme son coefficient thermique est généralement inférieur à celui d'une réaction chimique de ce type, les énergies d'activation mesurées seront plus faibles que celles se rapportant à la seule décomposition. L'ordre quant à lui, sera plus élevé. Ce sera le cas pour les cristaux du premier groupe dont les diamètres sont supérieurs à 1000 $\mathring{A}$. On peut aussi imputer à ce phénomène, le fait expérimental souligné plus haut que la vitesse croît moins vite que la surface. La surface varie en effet comme le carré du rayon, alors que la diffusion, qui limite la vitesse, varie selon la première puissance du rayon. Notons enfin que ce phénomène qui ralentit le départ du gaz carbonique, facilite son adsorption selon la réaction (1).

4°)Effet de compensation:

Il est possible de mettre en évidence l'influence de la surface sur l'énergie d'activation en examinant de plus près la droite.

$\ln k = f\ (^1/T\ )$ tirée de la loi d'Arrhénius

(1) $k = A.e^{-E/RT}$

Par extrapolation, on peut mesurer la valeur du logarithme du facteur de fréquence A ([114]) et tracer les droites

$\ln A = f\ (E)$ (fig. 13)

et $\ln A = f\ (\ln S\ m^2/mole)$ (fig.14).

La droite de la figure 13 montre que le logarithme du facteur de fréquence varie linéairement avec l'énergie d'activation. Nous pouvons écrire :

(2) $A = a.e^{bE}$ où a et b sont des constantes.

D'autre part, la droite de la figure 14 montre que le logarithme du facteur de fréquence varie également linéairement avec le logarithme de la surface

(3) $A = c.s^{\alpha} + d$ où c α et d sont des constantes. De ces trois relations nous tirons,

(4) $$k = \frac{a.e^{bE}}{e^{\frac{E}{R}}} . e^{T}$$

(5) $E = cte + \alpha.\ \ln S$ et enfin

(6) $$k = \frac{cte.\ S^{\alpha}}{e^{\frac{E}{RT}}}$$

Nous voyons que la vitesse spécifique croît avec la surface et décroît lorsqu'augmente l'énergie d'activation. Comme celle-ci varie également avec la surface (relation 5), il y a là un "effet de compensation" qui joue sur le facteur de fréquence, lui-même fonction de la surface spécifique (relation 3) ([115]). Ce qui explique que les valeurs de la vitesse spécifique restent sensiblement constantes ou varient peu, pour une même température, quelle que soit la surface ainsi que le montre l'examen des courbes $\log k = f\ (^1/T)$.

Celles-ci se coupent dans un domaine qui correspond à

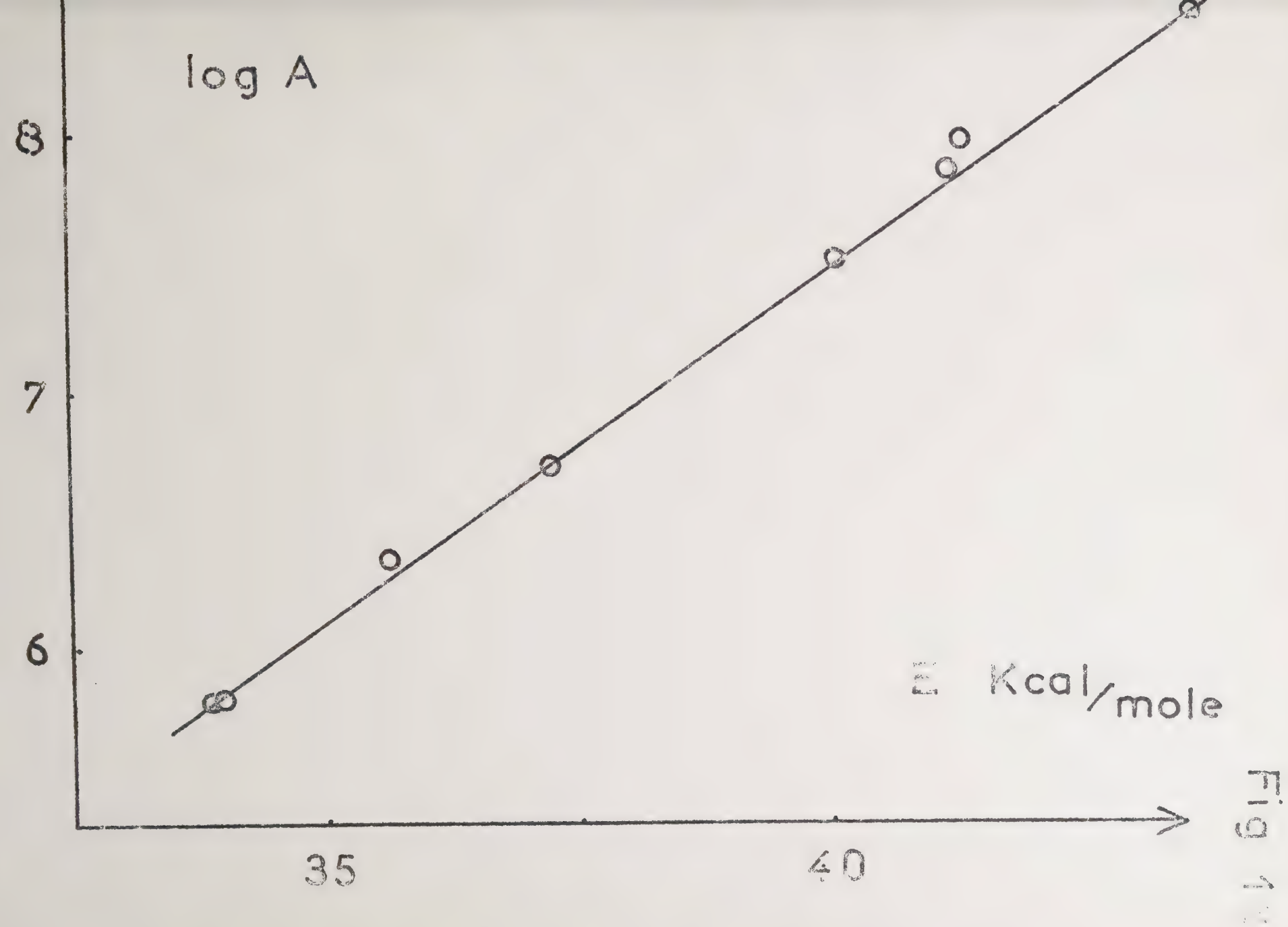


Fig. 19

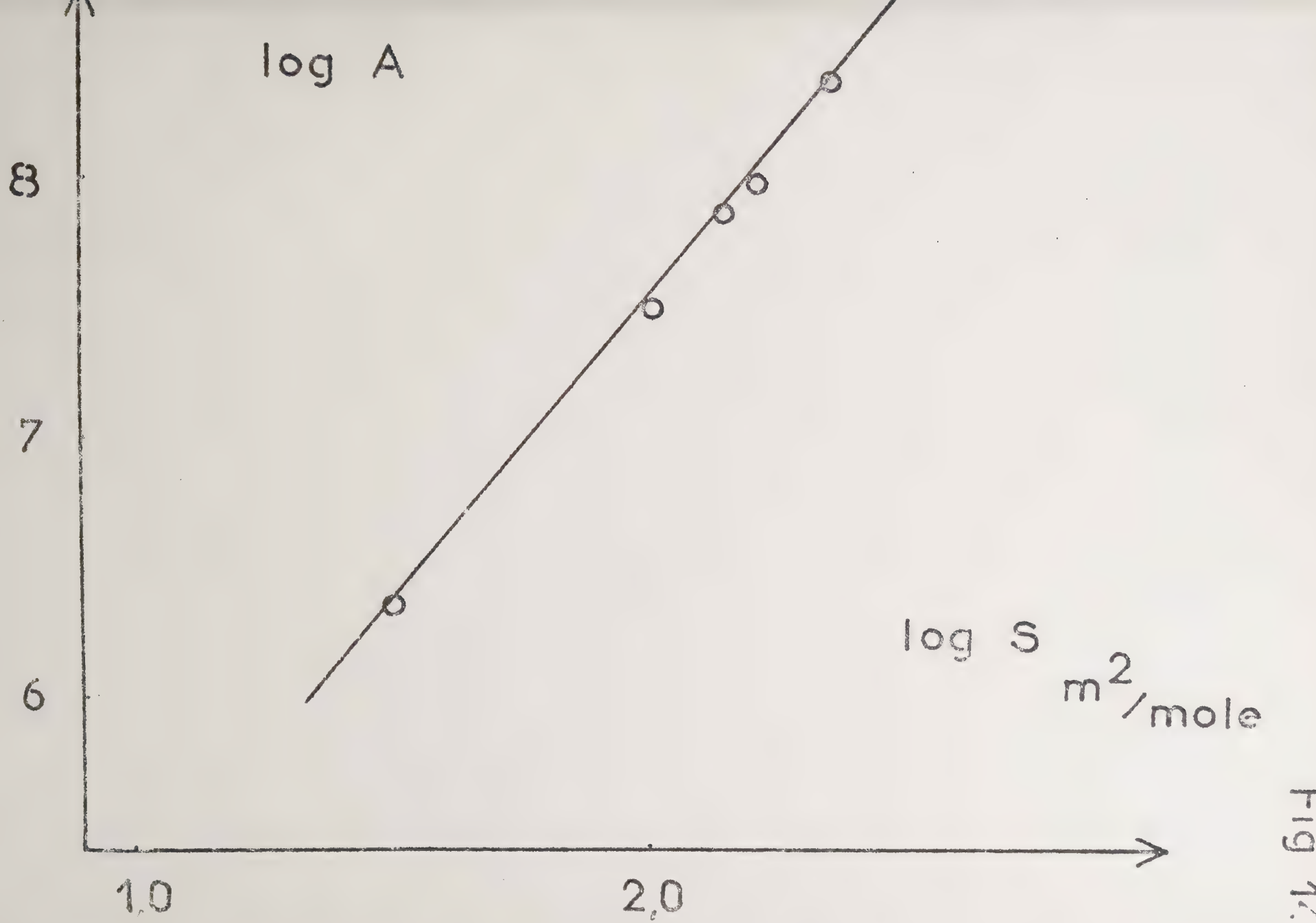


Fig 4.

une température moyenne voisine du point de TAMANN ([116]) calculé en prenant le point de fusion du carbonate de calcium sous 103 atmosphères, c'est-à-dire 1612°K.

CONCLUSION

Nous avons montré expérimentalement que l'énergie d'activation de la décomposition thermique, sous vide élevé, du carbonate de calcium en grains de dimensions variables, croît lorsque dans des conditions expérimentales identiques, la surface spécifique du carbonate augmente. Nous avons expliqué ce phénomène par la présence simultanée des deux équilibres :

$$(1) \quad CO_3Ca \longrightarrow \left[CaO , CO_{2_{ads.}} \right]$$

$$(2) \quad \left[CaO, CO_{2_{ads.}} \right] \longrightarrow Ca\,O + CO_{2_{gaz}}$$

Il est clair que l'utilisation d'échantillons de même origine eut été préférable à l'emploi de carbonate préparé de façons diverses. Notons toutefois qu'aucun procédé physique tel que le broyage ou l'élutriation ne permet, dans le cas qui nous intéresse, d'atteindre des dimensions de cristaux comparables à celles de certains de nos échantillons. Nous pensons que la présence d'impuretés variables d'un échantillon à un autre n'introduit pas d'effet cinétique dispersif par trop élevé. Les sels étant préparés chacun par voie chimique différente, leur seul caractère commun variant dans le même sens que l'énergie d'activation est leur surface. Nous pensons qu'il serait intéressant de poursuivre un travail analogue sur des substances pouvant s'obtenir à l'état macro - ou microcristallin par la seule variation des conditions d'une méthode unique de préparation - température, concentration, temps de dépôt des cristaux, etc... De telles expériences couplées avec la mesure des surfaces spécifiques, des énergies de surface et à une étude thermodynamique de la décomposition permettraient d'avoir une idée plus précise du rôle joué par la SURFACE d'un solide dans son comportement cinétique et thermodynamique, rôle assez peu considéré jusqu'à présent dans les réactions chimiques classiques ([117])

BIBLIOGRAPHIE

(1) V. AZBE — Rock Products 6, 129 , 1954.

(2) J. BENARD et E. RINCK, — Nouveau traité de chimie minérale. 4, 518, 1958.

(3) E. SLONIM — Z.elektrochem., 36, 439, 1930.

(4) SPLICHAL — Coll.czech.chem.Comm., 9, 302, 1937.

(5) J. ZAWADSKY et S. BRETSNAJDER, Z.Phys.Chem., B22, 60, 1933.
Z.Phys.Chem., B40, 158, 1938.
Trans.Faraday Soc., 34, 951,1938.

(6) N. SATTERFIELD et R. FEAKES, A.I.Ch.E.Journal,5,n°1, 115, 1958.

(7) J.H. WERNICK — Mining.Eng., 6, (7), 730, 1954.

(8) P. HYATT, B. CUTLER et E. WADWORTH,J.Am.Ceram.Soc.,70,41,1958.

(9) H. MAURAS , Bull.Soc.Chim., 762,1959; 16,1959; 260, 1960.

(10) H.T.S. BRITTON, S.J. GREGG et G.W. WINSOR,Trans.Faraday Soc., 63, 1952.

(11) P. BARRET , 4^{e} International Symphosium of Physic Chemistry of solid state. Amsterdam . Mai 1960.

(12) P. BARRET, R. HARTOULARI et R. PERRET,C.R.Acad.Sci., 248, 2862, 1959 et 248, 2987, 1959;

(13) R. MARCELLINI, — Thèse Lyon, 5, 22, et 30 1959.

(14) MAMPEL — Z.Phys.Chem.,A 187, 43 et 235, 1940.

(15) E. CREMER et W. NITSCH — TIZ.Zbl., H24, (83), 579, 1959.

(16) W. SPENCER et D. TOPLEY,J.Chem.Soc., 2 , 2633, 1929.

(17) MAC DONALD et HINSHEL WOOD, Proc.Roy.Soc.,A 137, 531,1932.

(18) GAY LUSSAC et THENARD , Recherches Physicochimiques, 1811.

(19) HEDVALL — Z.Anorg.Allg.Chem., 98, 47, 1916.

(20) D. JANJIC,E. BRINER et H. PAILLARD, Helv.Chim.Acta., 38 (1) 40, 349, 1955.

(21) SCHWOB — Revue des Matériaux,Ed.C, n°411,409,1949.

(22) P. VALLET et A. RICHET, C.R.Acad.Sci., 238, 1020, 1954.

(23) HACKSPILL — C.R.Acad.Sci., 203, 1261, 1936.

(24) MATSUI, BITO, MURAYAMA et KADONO, J.Soc.Chem.Ind.Japon(suppl.), 36, 152, 1933.

(25) BRADLEY,CALVIN et HUME, Proc.Roy.Soc.,A137, 531, 1932.

(26) C.C. FURNAS — Ind.Engng. Chem., 33, 534, 1931.

(27) T.L. JOSEPH,H.M. BEATTY et G. BITSIENES, Trans.Am.Inst.Mining, Met.Engrs., 154, 148, 1943.

(28) G.H. WHITING et W.E.S. TURNER, J.Soc.Glass.Technology,14,409, 1930.

(29) H. DEBRAY C.R.Acad.Sci., 64, 603, 1867.

(30) H. LE CHATELIER C.R.Acad.Sci.,102, 1243, 1886.

(31) POTT Dissertation Fribourg en Brisgau,1905.

(32) D. ZAVRIEFF J.Chem.Phys., 7, 31, 1909.

(33) J. JOHNSTON J.Amer.Chem.Soc.,32, 938, 1910.

(34) SMYTH et ADAMS J.Amer.Chem.Soc.,45, 1167, 1923.

(35) L.ANDRUSSOW Z.Phys.Chem., 81, 116, 1925.

(36) MITCHELL J.Chem.Soc., 123, 1052, 1923.

(37) BACKSTROM J.Amer.Chem.Soc.,47, 2444, 1925.

(38) S. TAMARU, K. SIOMI et M. ADATI, Z.Phys.Chem.,A157,447, 1931.

(39) MATSUI J.Soc.Chem.Ind.Japan,34, 387, 1931.

(40) HACKSPILL,CAILLAT et CHEUTIN,C.R.Acad.Sci.,218, 838, 1944.

(41) BRILL Z.Anorg.Allg.Chem.,45, 275, 1905.

(42) RIESENFELD J.Chim.Phys., 7, 568, 1909.

(43) P.VALLET, Constantes thermodynamiques à l'usage des sidérurgistes. Publication de l'IRSID,n°26 [B] ,tableau 17, 1955.

(44) Tables du "Bureau of Standarts", 1947-1950.

(45) ULICH et JOST, "Kurses Lehrbuch des physikalischen chemie", 123.

(46) LEU Thèse Genève, 1925.

(47) J.A. SILVENT Thèse LYON, 18, 1959.

(48) P. ENGELHARD Thèse LYON, 9, 1959.

(49) FAIVRE et CHAUDRON, Proc.Intern.Congress of Pure and applied chemistry XI LONDON,87, 103, 1947.

(50) FAIVRE et WALLAEYS, C.R.Acad.Sci., 231, 285, 1950.

(51) FAIVRE C.R.Acad.Sci., 222, 140, 1946.

(52) LUCAS C.R.Acad.Sci., 225, 312 et 745, 1947.

(53) J.L. HANAWALT et H.W. PRINN, Ind.Engng. Chem.,Analytical Edition, 10, 478, 1938.

(54) R. BACHELARD Thèse LYON, 16, 1959.

(55) J. LENOIR Thèse LYON, 11, 1960.

(56) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER, J.Amer.Chem.Soc., 60 , 309, 1938.

(57) R. GOTON Thèse LYON, 9, 1955.

(58) C. EYRAUD et R. GOTON, J.Phys.Radium, 14, 638, 1953.
(59) C. EYRAUD et P. EYRAUD, Laboratoires, 18, 8, 1955.
(60) J. KISTEMAKER, Physica, 11, n°4, 270, 1945.
(61) J.L. GAINES J.Phys.Chem., 62, 1526, 1958.
(62) J.L. GAINES et P. CANNON, J.Phys.Chem., 64, 997, 1960.
(63) G.L. GAINES et C.P. RUTKOWSKI, J.Phys.Chem.,62, 1521, 1958.
(64) V. DAVES et J. NOVAKOVA, Coll.czech.Chem.Comm.,24,874, 1959.
(65) R. RANC Thèse LYON 1960.
(66) P.J. MALDEN et J.D.F. MARSCH, J.Phys.Chem.,n°8,63,1309, 1959.
(67) A.J. ROSENBERG J.Amer.Chem.Soc., 78, 2929, 1956.
(68) R.A.W. HAUL Angew.Chem.,68, 238, 1956.
(69) R.A. BEEBE, J.B. BECKWITH et J.H.HONIG, J.Amer.Chem.Soc., 67, 1554, 1945.
(70) J.J. MEITHUIZEN et C.A. CROMMELIN, Physica, 4 , 1, 1937.
(71) K. PETERS et K. WEILL Z.Phys.Chem., 148 A, 27, 1930.
(72) A. MICHELS, T. WASSENAAR et T.H. ZWIETERING, Physica, 18, 63, 1952.
(73) J.F. ALLEN et A. MOORE, J.Amer.Chem.Soc.,53, 2522, 1931.
(74) S. TEICHNER Thèse LYON, 1950.
(75) Y. CARTERET Thèse PARIS, 1955.
(76) J.L. WEILL Thèse LYON, 1959.
(77) P. TURLIER Thèse LYON, 18, 1959.
(78) E. SUITO , J.Chem.Soc.Japon. Pure Chemistry Section,75, 596, 1954.
(79) G. LYNN, A. WADSWORTH et E.M. ALLEN, U.S.Patent., 2080616,1937.
(80) A. BASINSKI Wiadomosci Chem., 11, 638, 1957.
(81) C. PORCHER C.R.Acad.Sci.,180, 1788, 1925.
(82) DIAMOND ALKALI C° U.S.Patent, 2141458 , 1937.
(83) T. SHIRAISHI Brevet Français, 824 842, 1937 et Britain Patent, 492 552, 1938.
(84) H.R. RAFTON et A.M. BROOK, U.S.Patent, 2058503, 1933.
(85) J. TRAUBE , Deutsches Reich Patentschrift, 572544, 1933.
(86) KIKUO TORII Japan Patent, 834, 1950.
(87) T. SHIRAISHI Japan Patent, 179 639 , 1949.
(88) H.R. RAFTON U.S.Patent, 2 565 930 , 1950.
(89) G.B. WOOD U.S.Patent, 1641563 , 1927.
(90) J.F. WILLIAMS Inter.Sugar J., 34, 468, 1932.
(91) AOKI et NARATTARA Japan Patent., 40442, 1921.

(92) PITTSBURG PLATE GLASS C°, Brevet Français, 767094, 1934.
(93) R.C. EMMONS J.Geology, 36, 735, 1928.
(94) RYOKICHI Okazaki Oyo Butsuri, 22, 358, 1953.
(95) MOODY et LEYSON J.Chem.Soc., 93, 1767, 1908.
(96) EIJI SUITO Proc.Jap.Acad.,(1), 29, 48, 1952.
(97) H.V. VODRA Rubber Age , 507, 1952.
(98) DE FÖE et COMPTON Phys.rev.,(2),25, 618, 1925.
(99) T.SHIRAISHI Japan Patent, 180002, 1949.
(100) CAMERON et PATTEN J.Phys.Chem., 15, 67, 1911.
(101) J. WATSON J.Amer.Chem.Soc., 41, 473, 1916.
(102) J. WATSON Chem.New.J., 63 , 109, 1891.
(103) J. BERTRAND Brevet Français, 972 778, 1950.
(104) DUVAL Inorg.Therm.Analys. 396, 1953.
(105) R. GOTON Bull.Soc.Chim. 20 , 1009, 1953.
(106) GREGG et RAZOUK J.Chem.Soc., S, 36, 1949.
(107) BISCHOFF Z.Anorg.Allg.Chem., 262 , 288, 1950.
(108) GARDNER "Chemistry of Solid State", 223, 1955.
(109) W. MASKILL et W.E.S. TURNER, J.Soc.Glass Technology,16,61,1932.
(110) J.E.C. ONLEY , Trans.Am.Inst.Mining , Met.Engrs., 148,330,1942.
(111) POLANYI et WIGNER Z.Phys.Chem., A 139, 439, 1928.
(112) FISCHBECK et SNAIDT Z.Elektrochem., 36, 439, 1930.
(113) J. ZAWADSKY et A. ULINSKA, Bull.Acad.Polonaise, A, 621, 1938.
(114) A.A. FROST et R.G. PEARSON, "Kinetics and Mecanism", 71,1953.
(115) E. CREMER "Advances in Catalysis",VII, 75,1955.
(116) TAMANN Z.Anorg.Allg.Chem. 149, 21, 1925.
(117) J.A. HEDVALL et R. HEDIN, Angew.Chemie, 56, 7/8 , 45,1942.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION

A/ Etude cinétique: 2

1°/-Influence de l'atmosphère réactionnelle..... 2
2°/-Influence de la géométrie de l'enceinte réactionnelle 4
3°/-Influence de la germination 4
4°/-Influence de facteurs divers 5
5°/-Influence du diamètre des particules 6

B/ Etude thermodynamique : 6

1°/-Dispositifs expérimentaux 7

a) Mesures en statique 7
b) Mesures en dynamique 7

2°/-Rôle des agents extérieurs 8

CHAPITRE I

Techniques expérimentales 10

1°/-Détermination de la structure aux rayons X... 10
2°/-Analyses spectrales dans l'ultra-violet 10
3°/-Mesure des densités 11
4°/-Evaluation des dimensions au microscope électronique 11
5°/-Mesures des surfaces spécifiques 11
6°/-Analyse thermique différentielle..... 18

CHAPITRE II

Préparation et propriétés physico-chimiques des échantillons de carbonate de calcium..... 20

A/ Préparation 20

1°/-Action du gaz carbonique sur la chaux..... 20
2°/-Action du carbonate de sodium sur le chlorure de calcium 26
3°/-Préparation à l'autoclave 26

B/ Propriétés chimiques 29

1°/-Caractéristiques principales 29
2°/-Surfaces spécifiques 30
3°/-Analyse thermique différentielle..... 32

a) à l'air libre
b) sous vide.

Pages

CHAPITRE III

Etude de la cinétique de décomposition sous vide élevé 33

1°/-Appareil 33
2°/-Méthodes de mesures 35
3°/-Résultats expérimentaux : 37

a) Observations préliminaires 37
b) Résultats cinétiques 37
c) Données expérimentales 38

4°/-Interprétation des résultats trouvés : 44

1°/Interprétation de l'ordre 44
2°/ " des vitesses spécifiques 45
3°/ " des énergies d'activation.... 47
4°/Effet de compensation 49

CONCLUSION 54

BIBLIOGRAPHIE 55

Vu:
Les Membres du Jury,

MM. M. PRETTRE
J-C. MERLIN
S.J. TEICHNER
Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences ,

H. GAUTHIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :
LYON, le 24 Mars 1961

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS